العناصر الثقيلة (الصغرى)
فى الأرض والنبات والبيئة



الأستاذ الدكتور
عبدالمنعم محمد بلبع



الناشر
الشنهابى للطبع والنشر والتوزيع

العناصر الثقيلة (الصغرى)
فى الأرض والنبات والبيئة

دكتور

عبد المنعم محمد بلبع

B. Sc. Dipl. (Stat.), MS.c., Ph.D.

أستاذ علوم الأراضى والمياه

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

١٤٢٢هـ - ٢٠٠١م

إسم الكتاب: العناصر الثقيلة (الصغرى) فى الأرض والنبات والبيئة

إسم المؤلف: الأستاذ الدكتور/ عبد المنعم محمد بلبع

رقم الإيداع بدار الكتب والوثائق المصرية: ٢٠٠١/١٨٣١١

الترقيم الدولى: I.S.B.N. 977 - 5463 - 40 - 8

الطبعة الأولى

الناشر: الشنهابى للطبع والنشر والتوزيع

الطباعة: الشنهابى للطبع والنشر والتوزيع

المركز الرئيسى: نهاية شارع درويش بك - ميدان غبريال - رمل الإسكندرية

تليفون: ٥٧٤٨٦١٨ تليفاكس: ٥٧٤١٢٣٣

المطابع: مرغم ك ٢٥,٥ طريق إسكندرية القاهرة الصحراوى - بحرى الطريق

شارع مسجد الإحسان - أمام مدخل المستعمرة

تليفونات :- ٠١٠١١٨٩٠٣٠ - ٠١٢٢٤٤١٠٤٤ - ٠١٢٢٤٩٥٠٩٩

بسم الله الرحمن الرحيم

وآية لهم الأرض الميتة أحييناها وأخرجنا منها حباً فمنه يأكلون ﴿*﴾
وجعلنا فيها جنات من نخيل وأعناب وفجرنا فيها من العيون ﴿*﴾
ليأكلوا من ثمره وما عملته أيديهم أفلا يشكرون ﴿*﴾

صدق الله العظيم

سورة يس (الآيات ٣٣-٣٥)

محتويات الكتاب

مقدمة

منذ عدة سنوات لم تكن الدراسات تطرق أثر نقص العناصر الصغرى على إنتاج مختلف الحاصلات الزراعية فى مصر وكان ذلك يرجع إلى اعتقاد الباحثين بأن الأراضي المصرية غنية بهذه العناصر فضلا عن المقادير الضئيلة التي تحتاجها الحاصلات من هذه العناصر الصغرى .

وبعد بناء السد العالي واحتجاز الطمي أمامه فى بحيرة السد العالي بدأ الباحثون فى دراسة أثر عدم وصول الطمي إلى الأراضي المصرية ولكنهم بدؤا فى دراساتهم مقتنعين أن الطمي هو مصدر خصوبة الأراضي المصرية ليس فى العناصر الصغرى فقط بل فى عدد من العناصر الكبرى أيضا وكان أهم هذه العناصر الكبرى التي تركزت الأبحاث على نقصها هو البوتاسيوم وبمضى الوقت زاد النقد الموجه إلى السد العالي .

وقد دعا ذلك الكاتب إلى مراجعة هذه الأفكار مراجعة كمية بحساب مقدار الماء الذي يدخل الأراضي المصرية بعد إنشاء السد العالي وقبل إنشائه وتركيز البوتاسيوم فى الماء فى كلا الحالتين وكذا تركيزه فى الطمي الذي كان يدخل الأراضي المصرية قبل إنشاء السد العالي ثم بعد إنشائه وقد اتضح من الحساب زيادة مقدار البوتاسيوم الذي يدخل إلى الأراضي المصرية بعد إنشاء السد العالي عنه قبل إنشائه .

بعد أن هدأت موجة القلق من نقص البوتاسيوم أتجه الباحثون إلى دراسة العناصر الصغرى ومدى نقصها ومدى حاجة الحاصلات المصرية إلى التسميد بها ومن الدراسات المعملية والحقلية إزداد الإعتقاد بفائدة التسميد ببعض العناصر الصغرى وكان أهمها الحديد والزنك والمنجنيز .

وكان أحد معوقات تأخر هذه الدراسات الحاجة إلى بعض الأجهزة القادرة على تقدير التركيزات الصغيرة من هذه العناصر. بعد إنفراج مشكلة التجهيزات الضرورية زادت الدراسات الموجهة للنواحي المختلفة من علاقات العناصر الصغرى والحاصلات حتى تجمع منها قدر كبير يحتاج إلى المراجعة والتلخيص ولذا كان التفكير فى وضع هذا الكتاب لنشر بعض ما أجرى من دراسات بين القراء سواء من الزراع أو الطلاب ، وخلال السنوات العشرة الأخيرة زاد إهتمام الباحثين فى مختلف بلاد العالم وبالتالي فى مصر بدراسة العناصر التي وصفت بأنها ثقيلة وهى عناصر ذات شهرة بأنها ضارة بمن يتناولها أو يتعرض لها مدة طويلة .

ووضح من الدراسات أن الأضرار التي تنتج عن تلوث الهواء أو الماء أو الأرض شديدة وكل ذلك يؤدى إلى تلوث المنتجات الزراعية بتركيزات منخفضة من هذه العناصر كثيراً ما تصل إلى الإصابة بسرطان الكبد أو الجلد أو غيرهما .

وأدى التركيز على دراسات العناصر الثقيلة إلى تجمع كم ضخم من المعلومات عن هذه العناصر ولا يزال الباحثون فى العالم وفى مصر مشغولين بهذه الدراسات ولذا كان من الأهمية بمكان إذاعة بعض ما يتجمع من هذه الدراسات عن العناصر الثقيلة ودورها فى تلوث البيئة ومحاولات علاج الأراضي أو المياه الملوثة بهذه العناصر ولذلك كان إصدار هذا الكتاب لينشر بين القراء بعض هذه الدراسات سواء بين الطلاب أو بين الزراع أو غيرهم .

والله ولى التوفيق ،،

سبتمبر عام ٢٠٠١

أ.د. عبد المنعم محمد بلبع
كلية الزراعة – الإسكندرية

كتب علمية وثقافية للأستاذ الدكتور عبد المنعم بلبع

Published Books by: Prof. Dr. A.M. Balba

باللغة العربية

١- فحص الأراضى Soils Examination ١٩٦٩ (٢٠٠ صفحة) - دار المعارف .

٢- خصوبة الأراضى والتسميد (الطبعة الرابعة ١٩٨٠)
Soil Fertility and Ferilization 4th. Edn.
(٥٨٠ صفحة ٥٦ جدول - رسوم توضيحية - مراجع) - دار المطبوعات الجديدة - الأسكندرية .

٣- استصلاح وتحسين الأراضى (الطبعة الخامسة ١٩٨١)
Land Reclamation and Improvement 4th. Edn.
(٦٦٤ صفحة - جداول - ٣٣ رسم توضيحى - مراجع) - دار المطبوعات الجديدة - الأسكندرية .

٤- الأرض والأنسان فى الوطن العربى - (دار المطبوعات الجديدة) .
Soils and Man In The Arab Countres

٥- أضواء على الزراعة العربية - (دار المطبوعات الجديدة) .
Light on Arab Agriculture

٦- المجـــــر Hungary ١٩٦٩ - (دار المعارف) .

٧- الأتربة المتأثرة بالأملاح ١٩٧٩ - (الناشر FAO - روما)
Salt - Affected Soils
(١٣٥ صفحة قطع كبير - جداول - ٢٣ رسم توضيحى - مراجع) .

٨ - مصطلحات علم الأراضى بالأنجليزية ومرادفاتها العربية ١٩٨٢
Arabic - English Expressions in Soil Science
(٢٠٠٠ مصطلح - ٨٠ صفحة - أ.د عبد المنعم بلبع و أ.د. السيد خليل عطـا) .

٩- **أمس واليوم وغدا** ١٩٨٤ **(آراء ومقترحات عن الجامعات المصرية)**
Yesterday. Today & Tomorrow (Suggestions Concerning The Egyptian Universities).

١٠- **البحث العلمى...صانع التقدم** Scientific Research The Maker of Progress

١١- **الماء مآزق...ومواجهات** Water and its Role in Development
(دار المطبوعات الجديدة - منشأة المعارف) .

١٢- **الأسمدة والتسميد** ١٩٩٨ - منشأة المعارف. Fertilizers and Fertilization

١٣- **استزراع أراضى الصحارى والمناطق الجافة فى مصر والوطن العربى** ١٩٧٧
- منشأة المعارف . Utilization of Desert Soils in Egypt & Arab Countries

١٤- **الأرض والماء والتنمية فى الوطن العربى** ١٩٩٩ منشأة المعارف.
Soils, Water and Development in Arab Countries

١٥- **الأرض .. مورد طبيعى لخير البشر** ١٩٩٩ منشأة المعارف.
The land, a Natural Resource for The Benefit of the People

١٦- **التعبير الكمى عن استجابة المحاصيل للتسميد**
(الناشر : جمعية أ.د. عبد المنعم بلبع لبحوث الأراضى والمياه) .

١٧- **تقويم وتثمين الأراضى الزراعية ..** ١٩٩٩ منشأة المعارف .

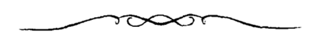
١٨- **عالم يحاصره التلوث - عام** ٢٠٠٠ منشأة المعارف .

١٩- **أحياء تحت سطح الأرض** - عام ٢٠٠٠ الشنهابى للطباعة والنشر.

٢٠ - **فحص الأراضى الزراعية وإختبار خصوبتها وصلاحية الماء للرى** ٢٠٠١ ، الشنهابى

21- **Management of Problem Soils in Arid Ecosystems**. CRC. N.Y.
22- **Calcareous Soils**.
23- **Nitrogen Relations with Soils and Plants**.
24- **Fifty Years of Phsphorus Studies in Egypt**.
(pub. by: prof. Dr. A.M. Balba Sco. for Soil & Water Research)

الباب الأول



العناصر الثقيلة فى الأرض

◊ مصادر العناصر الثقيلة

الحديد - المنجنيز - الزنك - النحاس - السيلينيوم - الموليبدنيوم

◊ التفاعلات التى تحدث للعناصر الثقيلة فى الأرض

الباب الأول

العناصر الثقيلة فى الأرض

□ مصادر العناصر الثقيلة أو الصغرى فى الأرض

توصف العناصر التى تكُون مركبات سامة عادة بأنها عناصر ثقيلة (Cook, 1976) فالعنصر الثقيل هو العنصر ذو كثافة تزيد عن ٥ ، وهذا التعريف يمكن أن يشمل الحديد رغم أنه عنصر لا يوصف بأنه سام كما أن هذا التعريف يخرج عنصر البريليوم bryllioum وهو عنصر لا يصيب العاملين فى صناعته فقط بل إن السكان الذين يقطنون فى جوار هذه المصانع معرضون للهواء الملوث بالبريلوم وفى نفس الوقت زادت استخدامات البريليوم زيادة كبيرة فى العصر الحالي وخصوصا فى صناعات الطاقة النووية وتعتبر صناعاته خطرا على الصحة فى المناطق المجاورة لها ويستلزم أن يحتاط من أوكل إليهم مراقبتها وينتج عنها سرطان الرئة والعظام فى حيوانات المعامل ، ومن هذه العناصر :

- الحديد – الكوبليت – الزنك – النيكل – المنجنيز – الكدميوم – الرصاص
- النحاس – السيلينيوم – الموليبدنيوم .

صور ومصادر العناصر الصغرى فى الأرض :

توصف بعض هذه العناصر بأنها ثقيلة ولو أنه لم تتفق المراجع المتاحة لنا عن أصل هذا الوصف فبعضها يرى أن هذه العناصر ذات وزن ذرى مرتفع ولو أن هذه الصفة ليست عامة.

ويفضل كثير من الباحثين وصف هذه العناصر بأنها العناصر الشحيحة أو الصغرى وذلك لأن النبات يحتاج إلى مقادير غاية فى الصغر ولو أنها ضرورية لحياة النبات إذ لا يتم النبات دورة حياته إذا لم تتواجد هذه المقادير الضئيلة ميسورة فى بيئة نمو النبات .

الحديد :

الحديد أكثر العناصر تواجداً بالأرض بصفة عامة ويعتبر الرابع من ناحية كثرته فى صخور القشرة الأرضية .

وللحديد خاصية يكاد ينفرد بها من ناحية الكيمياء الأرضية وهى أنه ذو قدرة على تكوين عدد من المركبات الثابتة مع كل من الكبريت والأوكسجين والسليكون وكذا فى تواجده كمعدن فى النيازك التي سقطت على الأرض .

ويتواجد الحديد فى عدد من المعادن الأولية والثانوية مثل :

- الأكاسيد: الهيماتايت Hematite الجيوثايت giothite (Fe ooH) والماجنيتايت magnetite ($Fe_2 O_4$) .
- الكيربتورات : بايرايت Pyrite ($Fe S_2$) – البيرهونايت Pyrhotite .
- كربونات : السديرايت Sederite ($Fe CO_3$) .
- الكبريتات : الجاروسايت Jarosite $K Fe_3 (OH)_6 . (SO_4)_4$.

كما أن عدداً من السليكات الحرارية العالية مثل الاوليفين $(Mg\ Fe)_2\ SO_4$ وسليكات الحرارة المنخفضة مثل السليكات المتأدرتة hydrated والشاموزايت والجلوكونايت تحتوى الحديد أيضا .

والثبات الثرموديناميكى لأوكسيد الحديديك $Fe_2 O_3$ بالنسبة لمركبات الحديدوز فى وجود الأوكسجين بالإضافة إلى ندرة ذوبانه تجعل هذا المركب بصفة عامة

أكثر صور الحديد تواجداً فى سطح الأرض وبتواجد الحديد فى الصخور الرسوبية عادة فى صورة سليكات متأدرتة hydrated silicate مثل الجلوكونايت والشاموزايت ، أو كمكون قليل فى معادن الطين مثل المونتموريللونايت والفرميكيولايت ففى هذه المعادن يتواجد كل من الحديديك Fe^{3+} والحديدوز Fe^{2+} مع غلبة الحديدوز إلا فى حالة الجلوكونايت وكيمياء هذه المعدن تعتبر مشكلة صعبة ناتجة عن تركيبها المعقد وتفاعلاتها البطيئة وأنها لا يسهل تحضيرها بالمعمل ومعدن السليكات الوحيد المحتوى على الحديد والذي يتواجد فى الوقت الحاضر فى البيئة هو الجلوكونايت ، ولهذا المعدن (الجلوكونايت) بناء مماثل لمعادن الطين ومن المحتمل أن بعض معادن الطين قد تحولت إلى جلوكونايت خلال تكون الرواسب (Hower, 1961; Bell and Goodal) .

وحيث تكثر الكبزيتورات فى رقم pH قاعدي يترسب الحديدوز فى صورة كبريتور والراسب الذي يتكون فى المعمل Fe S غير بللورى amorphous ذو لون أسود وهذا المركب – تحت الظروف الطبيعية – هو الذي يسبب اللون الأسود للرواسب الغنية بالكبريت فى الطبيعية .

ويترسب السيدبرايت $Fe\ CO_3$ عند تحويل محلول يحتوى الحديدوز Fe^{2+} والكربونات HCO_3 إلى القلوية مع عدم تواجد أي أنيون آخر يمكن للحديدوز Fe^{2+} أن يكون معه راسب ، ويتكون السيدبرايت كمعدن ثانوي فى المحاليل التى تحتوى الحديد عند رشحها خلال صخر أو راسب يحتوى الكالسايت أو الدولومايت.

المنجنيز :

يتواجد المنجنيز فى عدد من المعادن أهمها البيرولوسايت Pyrolusite $(Mn\ O_2)$ والمنجانايت manganite $(Mn\ OOH)$ والهاوسامانايت $(Mn_3\ O_4)$

والبرونـايت $(Mn \quad Si)_2 \, O_3$ Braunite والرودوكربرايـت Rhodochrerite $(Mn \, CO_3)$ وررودونايت $Mn \quad Si \, O_3$. وكذا فـي بعـض المعـادن الأولـية مثـل الهورنبلند والأوليفين والبيوتايت والجرانيـت والأوجـايت ، ويختلـف المنجنـيز عن أغلب العناصر الثقيلة فى الصخور الرسوبية فى أنه أكـثر تواجدا فـى اللايمسـتون Limestone والدولومـايت عـن الشـيل Shale وهـذا يتمشـي مـع عـدم ذوبـان كربونـات المنجنـيز $Mn \quad CO_3$ (لــ K = ١٠,٠) وبمقاومتـه الشـديدة لأكسـدة المنجنوز Mn^{2+} بالنسبة إلى Fe^{2+} غير أنها قد تعنى أن Mn^{2+} أقل أدمصاصا من أغلـب أيونـات العنـاصر الثقيلـة علـى جزئيـات الأرض والرواسـب ذات الحبيبـات الدقيقة .

وتجوية السيلكات أو الكربونات التي تحتوى المنجنيز فى المواقـع التـي يـزداد فيها الأوكسجين محدودة وتعطـي Mn^{2+} فـي المحلـول ، وقسـم كبير مـن هـذا قد يصل إلى ٨٤-٩٩٪ فى المحلول الأرضي قد يتواجد فى صـورة معقدات (شـريح وزملاؤه ، ١٩٦٩) .

وضرورة المنجنيز للنبات هى التي أكدت اهتمام الباحثين فى علوم الأراضـي وتغذية النبات إلى دراسته ودراسة طرق تقديره .

الزنـك :

يتواجد الزنـك أساسياً فـى صــورة كـبريتور منفـرد فــي معـدن سـفالرايت Sphalerite مما يدل على أن المعدن فى أغلبه (كالكـوفيل) chalcophile فــي سلوكه فى سطح الأرض .

ويحـل أيـون الزنـك Zn^{2+} إلـى حـد مـا محـل المغنيسـيوم Mg^{2+} فـي معــادن السليكات مكونا ثلاث معادن سليكات معروفة جيداً وبالتـالي فـإن كيمياءهـا جزئيـا معروفة أيضاً .

ويتواجد الزنك فى بعض المعادن مثل السفالرايت (Zn S) سميتونايت Smithsonite ($ZnCO_3$) والهيمي مورفايت hemi morphite
$Zn_4(OH)_2Si_2O$

وفى صخور الرواسب النارية توجد أغلب تركيزات الزنك فى الـ Shale فهو أفضل العناصر الثقيلة ، ويوجد الزنك فى الصخور الرسوبية فى صورة زنك مدمص على الحبيبات الدقيقة وجزيئاً فى بناء معادن الطين حيث يحل محل المغنيسيوم غالباً (White & Elgabaly, 1945) ويتواجد العنصر أيضا فى الصخور الرسوبية على صورة حبيبات منتشرة بين سفاليرايت Sphalerite وغالباً مصحوبا مع الجالينا وخصوصا فى الصخور الكربوناتية وأيضاً فى الشيل Shale والساندستون Sandstone .

الزنك الثنائى :

وينتج عن تجوية الزنك الثنائي Zn^{2+} فى محلول حامضى بعكس النحاس Cu^{2+} فالأيون البسيط يبقى سائداً فى أرقام pH حول ٩ . وليست مركبات الزنك العادية غير قابلة للذوبان فقط بل إن الأيونات المعقدة قد تكونّ مع الأنيونات غير العضوية الموجودة عادة وتكون غير ثابتة لتلعب دوراً هاماً (Chester, 1965) .

والزنك عنصر ضروري لتغذية النبات ولو أن الكمية الواجب تواجدها فى بيئة النمو من الزنك صغيرة والمقدار الكلى من الزنك فى الأرض يتراوح بين ١٠ و٣٠٠جزء/مليون ولو أنه يتواجد فى النباتات بمقادير تتراوح بين ٠,٥ وأكثر من ١٥جزء/مليون والمدى العادي يتراوح بين ٥ و ٧٥ جزء/مليون فى المادة النباتية الجافة .

النحــاس :

يعتبر النحاس عنصراً ضرورياً لتغذية النبات والحيـوان ولـو أنـه إذا زاد عن المقادير الصغيرة التي يحتاجها النبات يصبح عنصرا ساما ولهذا يهتم الباحثون فـي علوم الأراضي وتغذية النبات بالنحاس وتقدير كمياتـه رغم صغرهـا فـي الأرض والنبات .

وتختلف المقادير التي تتواجد طبيعياً في الأرض من عدة آلاف جزء/مليون والمقادير الأكثر تواجداً تتراوح بين ٢ و ١٠٠ جزء/مليون وتقدير النحاس والزنك عادة مرتبطان ولو أن مقدار الزنك الكلى بالأرض يكون عادة نحـو ضعف مقدار النحاس والتركيز العادي للزنك والنحاس حوالـي ٠٠,٠١ إلـى ٠,٠٥ جزء/مليون ويمكن تقديرهما بهذا التركيز بطريقة الداى ثيزون Dithizone .

صور الحديد والمنجنيز والزنك فى الأراضى

صور الحديد فى الأرض

أ - الصور غير العضوية :

الأكاسيد هى الصورة الأكثر تواجداً فـى الأرض ومنهـا كمـا سبق أن ذكرنـا الهيماتـايت Hematite (Fe_2O_3) والجيوثـايت geothite (Fe OOH) ويتواجـد الهيماتايت فى صورة بللورات خشنة فـى السلت والرمـل ويعطـى لـلأرض اللـون المحمـر وتتواجـد أغشـية مـن الجيوثـايت والهيماتـايت بنسبه مئويـة صغيرة علـى سطوح معظم الحبيبات فتعطى الأرض الصبغة البنية أو المحمـرة وأكاسـيد الحديد فـى الأرض نواتـج تجويـة المعـادن المحتويـة علـى حديـد ومـن المعـادن الأخــرى المحتوية على حديد السيديرايت Siderite ($Fe\ CO_3$) والبايرايت pyrite (FeS_2) ومعـادن السـليكات ومركبـات الحديـد العضويـة التـي تتحــول تدريجيـا بـالانحلال والعمليات الحيوية إلى صور ميسورة أو غير ميسورة .

وأوضح عبد القادر وأبو غلوة توزيع الحديد الكلى والصور الحرة فى الأراضي المختلفة فى مصر أن محتوى الأرض من الحديد الكلى يختلف بين ١,٧ و ١٢,٩٪ وأن المحتوى من الحديد الحر يتراوح بين ٠,٢٦ و ١,٢٪ وأن الحديد غير المتبلور amorphous يتراوح بين ٠,٠١ و ٠,٦٢٪ والاختلافات فى مجموع محتوى الأرض من الحديد فى الأرض التي درساها تعكس الاختلاف فى المنشأ والقوام ومنشأ وقوام مادة الأصل .

ب - الصور العضوية :

يوضح كوريشوف Kaurichov وزملاؤه (١٩٦٠) طبيعة مركبات الحديد العضوية Complex ferre - organic compounds وأن ٩٠٪ من الحديد الموجود بالأرض تكون صورا ثابتة من مركبات الحديد العضوية Fe–organic ومن الممكن أن تتحرر فقط بتحلل بقايا النباتات والمواد العضوية التي يكون معقد الحديدوز أغلبها (بولى فينولات) Polyphenols وأحماض أمينية amino acids ومواد متعددة التسكر polysacarides وحامض فولفيك fulvic acids ويرجع مصدرها إلى عمليات الاختزال الكيميائية الحيوية ووجد دياكومفا Dyakomova (١٩٦٢) أن أحماض الدباليك humic acids أقل فى عوامل الإرتباط من أحماض الفولفيك less chelating ويربط حامض الفولفيك حديدا أكثر لكل جرام من الكربون ويتحد مع الحديد المتبادل والأيونى بينما حامض الدباليك (الهيوميك) يرتبط مع الحديد الأيونى فقط .

وقد وجد كوزنيك وشكودوواك (1969) Skodowak أن مقدار الحديد المرتبط مع مركبات الدبال humic وأن حركتها تتوقف على مادة الأصل ودرجة التجوية بالإضافة إلى التغير فى المادة العضوية فى خلال عمليات تكون الأرض .

وقد وجد أن الحديد القابل للذوبان فى الماء فى دراسات متعددة لسيديريس وكرواس (Sideris & Kraussc, 1934) غير أنه فى أكثر الأحيان لم يستخلص غير قليل من الحديد فى الماء وحده .

والحديد المدمص والذي يستخلص من الأرض بواسطة خلات الأمونيوم يختلف إختلافاً كبيراً حسب ظروف الأرض ، وفى أغلب الأراضي حسنة التهوية لا يستخلص غير قليل أو مقادير ضئيلة (أثار) من الحديد ويرجع ذلك غالبا للانحلال المائي للحديد مكونا $Fe(OH)_3$ وعدم إكتمال إستخلاص الأخير.
وفى الأراضي الحامضية أو الغدقة قد يمكن الحصول على مقادير كبيرة ويتكون الحديد فى هذه الحالة من الحديد الذائب والمتبادل .

والحديد سهل الاختزال easily reducible الذي يستخلص من الأراضي فى وجود عوامل إختزال فى المحلول المستخلص يزيد الحديد المتحصل عليه من العينة واستخدم ثورن ووالاس (1941) Thorne حامض أوكساليك ٠,٥٪ واستخدم ثورن ووالاس (١٩٤٤) هيدروكوينون Hdroquinone فى حامض خليك لهذا الغرض ، وتزيل العوامل التي تعقد الأيونات Ion complexing agents مقادير مختلفة من الحديد من الأرض وقد استخدم اسامى وكوماادا ethylene diamine tetra acetate (EDTA) كمحلول مستخلص .

صور المنجنيز فى الأرض :

يعتبر بصفة عامة أن المنجنيز يتواجد فى الأرض فى الصور التكافئية الثلاثية:

(أ) منجنيز ثنائي Mn^{2+} الذي يتواجد فى صورة كاتيون متبادل أو فى المحلول الأرضي .

(ب) منجنيز ثلاثي الذي يفترض أنه يتواجد كأكسيد شديد التفاعل Mn_2O_3 .
(ج) منجنيز رباعي Tetravalent Mn^{2+} الذي يتواجد كأكسيد خامل MnO_2 .

وقد أقترح ليبر (Leeper, 1935) إفتراض تواجد منجنيز الأرض في صورة أكسدة / إختزال ديناميكية يمكن توضيحها كما يلي :

(a) ذائـب فـي المـاء Mn^{2+} ⇔ (b) exchangeable Mn^{2+} ⇔ (c) easily reducible MnO_2 ⇔ relatively inert manganic oxide .

ذائب (أ) ⇔ (ب) متبادل ⇔ (ج) سهل الاختزال MnO_2 ⇔ خامل

وأكسيد منجنيك قادر على تكوين MnO من MnO_2 وتركيب هذه المركبات التحضيرية غير ثابت بل يمكن أن تعتبر على إنها ثاني اوكسيد منجنيك MnO_2 والثلاث مركبات الأولى من هذا الإتزان تمثل المنجنيز الفعال أو النشط التي تدل على يسرها للنبات وأعتبر ليبر كمية المنجنيز سهل الاختزال إلى ثاني أكسيد المنجنيز ذا أهمية خاصة ووجد أن أى أرض تحتوى أقل من ١٥ جزء/مليون من المنجنيز سهل الاختزال أنها فقيرة فى المنجنيز بالنسبة للنبات .

وأقترح شيرمان (Sherman *et al.*, 1942) وزملاؤه طريقة معدلة لطريقة ليبر لتقدير الصور الثلاث من المنجنيز الفعال فى الأرض ، الذائب فى الماء والذي يساهم فى التبادل الكاتيونى والذي يوجد فى صورة سهلة الاختزال وقد أوضحوا أن هذه الطريقة موجودة فى كل من :

١- فى حالة الأراضي المتعادلة أو القاعدية الفقيرة فى المنجنيز الميسور للنبات .
٢- فى حالة الأراضي عالية الحموضة والتي تتحول إلى فقيرة فى المنجنيز عند معالجتها بالجير .
٣- الأراضي التي يمكن أن تحتوى كميات زائدة من المنجنيز الميسور بحيث يكون ساماً للنبات .

٤- الأراضــي ذات القـدرة العاليـة أو المنخفضـة علـى أكسـدة المنجنـيز المضــاف للأرض لعلاج فقر المنجنيز .

وأوضح شيرمان وهامر (Sherman and Hamer, 1942) أن طرق تقديـر المنجنـيز الذائـب فـى المـاء والمتبـادل وسـهل الاخـتزال يمكـن اسـتخدامها لدراسـة الإتـزان بيـن المنجـانوز – المنجـانيك manganic – manganouss وتتـأثر بالعوامل الآتية :

١- الظروف المتعادلة والقاعدية تلائم تكون المنجـانيك manganic ، والظـروف الحامضية تلائم المنجانوز manganouos .
٢- العوامل المختزلة القوية قادرة على عكس توازن الأكسدة .
٣- ظروف الشتاء تلائم تكون أيونات المنجنوز manganous وظروف الصيـف تلائم أيونات المنجنيك manganic .
٤- بصفة عامة يقل المنجنوز mamganous فى الأرض كما ينخفض المنجنـيز سهل الاختزال (ثاني أوكسيد المنجنيز) بزيادة أيون المنجنـوز mangamous وبزيادة المنجنوز يقل ثاني اكسيد المنجنيز .

وأشار نفس الباحثين إلى أن النبات يمكنه استخدام أيون المنجنوز فقط وبالتالي فالمنجنيز الميسور يتضمن المنجنيز الذائب فى الماء والمنجنـيز المتبـادل المدمـص على الغرويات والمانجنيك الذي يمكن اختزاله عند سطوح جذور النبات .

التفاعلات التي تؤثر على العناصر الثقيلة فى الأرض

تفاعل التبادل الأيونى* :

المقصود بالتبادل الأيونى هو تبادل الكاتيونات أو الانيونات التي تحملها الحبيبات الغروية على سطوحها مع كاتيونات أو انيونات المحلول الأرضي مع بقاء بناء الحبيبة نفسها دون تغير .

وقد لوحظ منذ وقت طويل أن للأرض القدرة على امتصاص الألوان والروائح ، وكان أكثر هذه الملاحظات منصبا على النشادر ، ومنذ تجارب Thompson و Way (١٨٤٥-١٨٥٠) لا يزال هذا التفاعل مدار دراسات مستفيضة .

والتفاعل بسيط ففى حالة التبادل الكاتيونى مثلا عندما يضاف كاتيون مثل الامونيوم إلى أرض مشبعة بالكلسيوم فإن الأرض تأخذ جزءا من الأمونيوم و(تعطى) جزءا من الكلسيوم بدلا منه .

وأصطلح على لفظ (يدمص **) أو يمتص adsorb ليصف إحتفاظ سطح الحبيبة الغروي بالكاتيون فى صورة قابلة لأن يتبادل موقعه على هذا السطح مع الكاتيونات الأخرى فى النظام الأرضي .

ويتميز التفاعل بما يأتى :

١- يحدث التبادل بين الأيونات بكميات متكافئة .

---

* لمزيد من الإيضاح عن هذا الموضوع ينصح بالرجوع لأحد الكتب المتخصصة أو إلى كتاب "خصوبة الأراضي والتسميد" أ.د. عبد المنعم بلبع (الباب الخامس) .

** الإدمصاص absorption هو أرتباط الأيون بالسطح الغروي بينما الإمتصاص adsorbtion هو تحرك الأيون إلى داخل الجسم الماص وعدم الإرتباط بالسطح فقط .

٢- التفاعل عكسي .
٣- التفاعل سريع لأنه تفاعل أيونى .
٤- يخضع لقانون تأثير الكتلة وهو قانون كيميائي كما يخضع لقوانين التبادل السطحي وهى قوانين فيزيائية .
٥- يتوقف على مساحة السطح فالحبيبات الدقيقة ذات سطوح أكبر من الحبيبات الخشنة ولذا فالحبيبات الدقيقة تدمص كاتيونات أكثر .
٦- التجاذب بين الأيون المدمص والسطح يحكمه قانون كولومب .

العوامل المؤثرة فى تفاعل التبادل الأيونى :

درست هذه العوامل فى حاله تبادل الكاتيونات بصفة خاصة ويمكن تلخيصها فيما يلي :

نوع الكاتيون :

تستطيع بعض الكاتيونات أن تطرد كاتيونات أخرى من سطح الطين وتأخذ هى محلها فى حالة الكاتيونات ذات التكافؤ المتساوي مثل الصوديوم والبوتاسيوم أو الكلسيوم والمغنيسيوم .

وأقترح أولاً أن قطر الكاتيون هو العامل الرئيسي فكلما قل القطر كلما زادت القوة التى يرتبط بها الكاتيون مع حبيبة الطين تبعاً لقانون كولومب :

$$ق = \frac{ش_أ . ش_ك}{ث\ م^٢}$$

حيث " ق " قوة الارتباط و " ش " هى الشحنة الكهربائية و " أ " هى الأنيون (حيث تعمل حبيبة الطين كشق أنيون) و " ك " الكاتيون و " م " المسافة بين مركزي

حبيبة الطين والكاتيون و " ث " ثابت ثنائي الكهربائية Dielectri constant للوسط السائل .

وقد لوحظ أن أغلب حالات التبادل تتم فى وسط مائي وأن الكاتيونات فى هذا الوسط تحيط نفسها بطبقة من الماء تلتصق بها وتكون معها وحدة واحدة ولذا أصبح الكاتيون الأقل فى نصف القطر المتمئ hydratd radius أقدر على طرد الكاتيون ذى نصف القطر المتميء الأكبر إذ كلما صغرت قيمة " م " فى قانون كولومب زاد " ق " والعكس عند كبر قيمة " م " .

وأوضح Jeny و Wiegner أن مقدار أيونات الكلسيوم التي أستبدلت لكل من الصوديوم والبوتاسيوم والسيزيوم على صورة كلوريد قد زادت تدريجيا بزيادة الكحول الذي يؤدى إلى تقليل الغشاء المائي المحيط بالأيونات وبذا تزداد قدرتها على الارتباط بالطين ويمكنها أن تحل محل كمية أكبر من الكلسيوم وقد لوحظ أن قوة التبادل لكل من الصوديوم والسيزيوم فى حالة محلول ٨٠٪ كحول متساوية تقريباً بينما كانت مختلفة كل الإختلاف فى حالة المحلول المائي .

السعة التبادلية الكاتيونية للأرض :

السعة التبادلية الكاتيونية للأرض هى مقدار الكاتيونات بالمليمكافئ التي تشبع ١٠٠جم من الأرض . وعندما تكون الكاتيونات المدمصة قواعد فلزية ولا يوجد هيدروجين مدمص على سطح الطين فإن هذه الأرض يطلق عليها مشبعة بالقواعد Saturated ، و يطلق على الأرض عندما تحتوى هيدروجين مدمص ضمن ماتحتله من كاتيونات بأنها غير مشبعة unsaturated وتختلف السعة التبادلية الكاتيونية حسب عدة عوامل منها :

١- لما كان العامل الفعال هو سطح الحبيبات فكلما زاد السطح الماص كلما زادت السعة التبادلية الكاتيونية ، فالحبيبات الدقيقة مثل الطين ذات سعة تبادلية كاتيونية أعلى من الحبيبات الخشنة فالسعة التبادلية الكاتيونية لحبيبات السلت ذات القطر ٥ - ٢٠ميكرون حوالي ٣ ملليمكافئ/١٠٠جم بينما لحبيبات الطين ذات القطر ٠,٥ - ١,٠ ميكرون يصل إلى ٣٥ملليمكافئ/جم .

٢- من المعروف إختلاف معادن الطين بعضها عن بعض وأحد أوجه الإختلاف ينعكس على السعة التبادلية الكاتيونية :

- فالمونتموريللونايت يدمص نحو ١٠٠ ملليمكافى/١٠٠جم .
- والألايت يدمص نحو ٣٠ ملليمكافئ/١٠٠جم .
- والكاولينايت يدمص نحو ١٠ ملليمكافئ/١٠٠جم .

٣- تساهم المادة العضوية الأرضية بنصيب كبير فى السعة التبادلية الكاتيونية وقد قدرت هذه السعة للبيت Peat فكانت حوالي ١٥٤ ملليمكافئ/١٠٠جم وللجنين Legnin ١٦١ ملليمكافئ / ١٠٠جم وللسيميسيلولوز Semi cellulose ٣٨٥ ملليمكافى/١٠٠جم .

جدول (١) : السعة التبادلية الكاتيونية لعينات من الأراضي المصرية مختلفة القوام .

الجهة المأخوذ منها العينة	القوام	السعة التبادلية الكاتيونية ملليمكافئ/١٠٠جم أرض
الإسكندرية	طينية حقيقة	٣٧,٨
دمنهور	طينية حقيقة	٣٤,٧
كفر خضر	طينية	٤٠,١
دنشال	طينية	٤٠,٢
رفح	طينية جيرية	١٥,٤
الساحل الشمالي الغربي	طميية جيرية	١٥,٥
البحري القطاع الجنوبي	رملية	٨,٩
الحمام	رملية	٨,٩
جناكليس	رملية	٣,٨

الأهمية التطبيقية للسعه التبادلية الكاتيونية :

١- الأرض ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية تحتوى عادة على عناصر مغذية بكميات وفيرة وفى صورة ميسورة للنبات فالنبات يستطيع أن يمتص الكاتيونات المتبادلة .

٢- للسعه التبادلية الكاتيونية العالية دلالة على إحتواء الأرض على نسبة عالية من الحبيبات الدقيقة .

٣- عندما تضاف الكاتيونات فى صورة أسمدة إلى الأرض ذات السعه التبادلية الكاتيونية العالية فإن هذه الأسمدة لا تغسل مع ماء الصرف بل تحتفظ بها على سطوح الحبيبات فى صورة ميسورة لتغذية النبات .

٤- تتأثر صفات الأرض تأثراً كبيراً بنوع الكاتيون الذي له السيادة من الكاتيونات المدمصة ، فإذا كان هذا الكاتيون هو الهيدروجين أعتبرت الأرض حامضية وأكتسبت صفات معينة تقتضى معالجتها وذلك بإضافة كربونات الكلسيوم إليها.

وإذا كان الكاتيون السائد هو الصوديوم أعتبرت الأرض صودية **(قلوية)** وتعالج بإضافة الجبس ليحل الكلسيوم محل الصوديوم .

٥- عمليات الاستصلاح التي أشرنا إليها فى (٤) هى عمليات تبادل يقصد بها التحكم فى نوع ونسبة الكاتيون على سطوح الحبيبات .

٦- إضافة المواد العضوية والغرين إلى الأرض الرملية كما تؤثر فى تحسين خواص حفظ الماء بالأرض فإنها تزيد السعة التبادلية الكاتيونية وبالتالي تصبح أكثر خصوبة عما كانت قبل الإضافة .

موضوعات مكملة :

أ) أين تحل الكاتيونات المدمصة على حبيبات الطين .

ب) مصدر الشحنة السالبة بالطين – الإحلال المتماثل – إنحلال مجموعة الهيدروكيل .

ج) نظريات تفسير ظاهرة التبادل :

نظرية طبقات البللورة – نظرية الطبقة المزدوجة – نظرية غشاء دونان .

د) التعبير الرياضي عن تفاعل التبادل الأيونى .

معادلة كير : (معادلة تأثير الكتلة)

يعبر عادة عن تبادل الأيونات ذات التكافؤ المتساوي بالمعادلة الآتية :

بو ك + ص$^{+}$ ⇔ ص ك + بو$^{+}$

حيث ك تمثل الجسم الماص ويمكن كتابة هذه المعادلة فى صورة :

(ص ك) (بو$^{+}$) / (بو ك) (ص$^{+}$) = ثابت

وهى معادلة تأثير الكتلة المعروفة فى الكيمياء .

وفى حالة كاتيونات ثنائية التكافؤ مع أخرى أحادية التكافؤ تكون المعادلة :

٢بو$^{+}$ + كا ك$_{٢}$ ⇔ ٢ بو ك + كا$^{++}$ تتكون معادلة كير:

(بو ك)^{٢} (كا$^{++٢}$) / (بو)^{٢} (كا ك$_{٢}$) = ثابت

وقد قام فانزلو Vanslow بإدخال بعض التعديل على هذه المعادلة باستخدام النسبة الجزئية بدلاً من التركيزات .

معادلة ينـى : Jenny

يفترض ينى أن كل كاتيون على سطح حبيبة الطين يـدور Oscillates حـول مركز الجهد الحركي له على هذا السطح فإذا حدث بمحض الصدفة أن مر كـاتيون من المحلول بين الكـاتيون المدمـص علـى السـطح ومركـز الجهـد الكهربـائي لهذا الكاتيون المدمص فإن التبادل يتم بين هذين الكاتيونين ويصبح الكاتيون الـذي كـان بالمحلول مدمصا والكاتيون المدمص فى المحلول ، ويطبق ينى نظرية الاحتمالات Probalrlily thevry على هذا الفرض .

تحولات صور الحديد والزنك والمنجنيز فى الأراضي :

من دراسات (Berhamson & White) أوضحـا أن دراسـات Helverson & Starksey الفيزيوكيميائية فى حالة المركبات غير العضوية فى محاليل نقية أن الإتزان بين الأوكسجين والهيدروكسيل والحديد يمكن تمثيلة كما يلي :

$$\frac{(A\ Fe^{++})\ (A\ H^{+})}{(A\ Fe^{+++})} = \frac{K}{(A\ O_2)^{1/4}}$$

حيث $(A\ Fe^{++})$ نشاط أيونات الحديدوز بالجزيئات /لتر .

و $(A\ O_2)$ نشاط الأوكسجين الذائب .

و $(A\ H^{+})$ نشاط أيونات الهيدروجين .

و K ثابت الاتزان .

وتعبر المعادلة عن الآتي :

١- زيادة ضغط الأوكسجين يزيد الحديدوز Fe^{++} علـى حسـاب الحديديك Fe^{+++} ويعمل على نقص الهيدروجين (H^{+}) .

٢- نقص ضغط الأوكسجين يعمل على زيادة الحديديك على حساب الحديدوز Fe^{++} وعلى زيادة الهيدروجين (H^+) .

٣- زيادة تركيز أيونات الهيدروجين مع ثبات ضغط الأوكسجين (AO_2) يزيد الحديديك فى المحلول بزيادة ذوبان $Fe(OH)_3$ مما يقلل نسبة الحديدوز إلى الحديديك (Fe^{+++}) .

٤- خفض تركيز أيونات الهيدروجين مع ثبات ضغط الأوكسجين تؤدى إلى أكسدة الحديدوز إلى حديديك غير أن عدم ذوبان الحديديك فى المحاليل الأقل حموضية تؤدى إلى زيادة نسبة الحديدوز (Fe^{++}) إلى الحديديك (Fe^{+++}) .

ولخص هالفرسون تحولات الحديد فى الأرض كما يلي :

أ) ذوبان وترسيب الحديد فى الطبيعة يمكن إعتباره مرتبط بظروف الإتزان التي تعتمد على ضغط الأوكسجين وضغط CO_2 ودرجة الحموضة وتواجد مركبات عضوية ويمكن لهذه الظروف أن تختلف كثيراً نتيجة النشاط البكتيري .

ب) وتحول الحديدوز Fe^{++} إلى حديديك Fe^{+++} (Fe_2O_3) ولو أنه يحدث ذاتياً عند تعرض المحاليل للهواء إلا أنه معروف أنه محدود محلياً فى العديد من الظروف البيئية الطبيعية حيث تتواجد أنواع من البكتيريا والتفاعل العكسي (الاختزال غير البكتيري) للحديديك Fe^{+++} إلى حديدوز Fe^{++} بواسطة المادة العضوية التي تعمل كعامل اختزال أبطأ كثيراً ولو أن الإختزال فى وجود بعض المركبات العضوية يحدث سريعاً .

والزيادة فى الحديد الذائب والمتبادل تفضل فى حالة نقص كل من جهد الاختزال والذوبان عن -٣٠ ملليفولت + ١٠٠ ملليفولت فى pH ٦ ، ٧ ،

- ١٠٠ ملليفولت عند pH ٨ بينما عند pH ٥ يحـدث إختزال ملحوظ عند ٣٠٠ ملليفولت .

تحول المنجنيز فى الأرض :

فى حالة مركباته الطبيعية الموجودة بالأرض يكون للمنجنيز ثلاث تكافؤات ($^+$٢ ، $^+$٣ ، $^+$٤) بعكس ما أوضحناه فى حالة الحديد والتكافؤ الثلاثي غير ثابت فى المحاليل بينما التكافؤ الرباعي لا يتواجد إلا فى حالة pH أقل كثيراً مما يوجد بالطبيعة وفى حالة ظروف الاختزال تتواجد مركبات المنجنيز Mn^{2+} وفى حالة ظروف الأكسدة الشديدة تكون المركبات الأكثر ثباتاً هى ثاني أوكسيد المنجنيز $Mn\ O_2$.

ويرى ليبر Leeper أن كيمياء المنجنيز فى الأرض ذات أهمية لعدة أسباب :

أ) فى بعض الأراضي المتعادلة أو قاعدية التأثير يكون المنجيز غير ميسور بشكل كافى للنباتات حتى تنمو نمواً صحيحاً .

ب) فى بعض الأراضي الحامضية تمتص النباتات المنجنيز بمقادير سامة .

ج) توزيع الصور المتعددة من المنجنيز فى الأرض مرتبط بعمليات تكون الأراضي .

وأوضح Piper (١٩٣١) أن الخاصية الوحيدة لمنجنيز الأرض ينعكس على سرعة الأكسدة والإختزال فى الأرض وأنتهى إلى أن المنجنيز فى الأرض يتواجد فى حالة إتزان بين الأكسدة والإختزال وأن مقدار المنجنوز mangoncous فى الأرض يوضح قدرة الأرض على مد النبات بحاجتة من المنجنيز .

ويشير Meller (١٩٣٢) أنه فى حالة الأراضي شديدة الحموضة لا تتكون الأكاسيد الهيدرانية للمنجنيز إذا كانت الأرض تحتوى أي تركيز من أيونات

الهيدروكسيل ، والأكاسيد الهيدرانية تتكون سريعاً وبذا سوف تحتوى الأرض قدراً عالياً من المنجنيز الميسور بينما تحتوى الأرض قاعدية التأثير قدراً منخفضاً من المنجنيز الميسور وفى (١٩٤١) أوضح شبرمان وهارمان أن المنجنوز/ منجنيز فى ظروف الأراضي شديدة الحموضة المغسولة كان أقرب إلى صورة المنجنوز وهذا يعطى إمداداً ثابتاً ولو أنه صغير من المنجنيز الميسور بينما تحتوى الأرض قاعدية التأثير قدراً منخفضاً من المنجنيز الميسور وفى (١٩٤١) أوضح شبرمان وهارمان أن المنجنوز/منجنيك فى ظروف أراضى شديدة الحموضة المغسولة كان أقرب إلى صورة المنجنوز وهذا يعطى إعداداً ثابتاً ولو أنه صغير من المنجنيز الميسور للنبات وعلى آي حال ففي حالة الأراضي ضعيفة الحموضة فإن النظام منجنوز/منجنيك يتجه بقوة إلى المنجنيك ولا يتواجد غير آثار من المنجنيز الذائب فى الماء ٢ أو ٥ جزء/مليون من المنجنيز المتبادل تتواجد فى الأراضي كثيرة إذا أحتوت هذه الأراضي على أقل من ٢٥جزء/مليون من المنجنيز سهل الاختزال (ثاني أوكسيد المنجنيز) وهذه لا تمد النبات بكميات كافية للنمو الطبيعي والأراضي المنتجة من هذه المجموعة تحتوى عادة نحو ١٠٠جزء/مليون أو أكثر من المنجنيز سهل الاختزال (ثاني أوكسيد المنجنيز) .

وقد أوضح Dion & Mann (١٩٤٦) أن هيدروكسيد المنجنيك يكون أكثر ثباتا فى الأرضي القاعدية منه فى الأراضي الحامضية ففي الأراض القاعدية يعنى ثبات هيدروكسيد المنجنيك أن إنتاج ثان أوكسيد المنجنيز هو الصورة ذات الأهمية فى تغذية النبات يعتمد على عمليات الاختزال وفى الأراضي الحامضية فإن أي منجنيز ثنائي ناتج عن الأكسدة يعطى سريعاً نصف محتوى من المنجنيز فى صورة منجنيز ثنائي متبادل والنصف الآخر فى تحوله إلى $Mn\ O_3$ يكون معرضاً لعمليات الإختزال فى الأرض وفى الأرضي القاعدية فى عمليات الإختزال بالمقارنة مع سرعة التفاعل فى الأراضي الحامضية .

والتعرف مسبقاً (التنبؤ) بتأثير العناصر على الأنواع الحية والجماعات والنظم البيئية غير ممكن فى الوقت الحاضر لنقص الفهم الكمي للعوامل التي تؤثر على يسر هذه العناصر فاليسر للنباتات يحتاج لمعالجة بطريقة ديناميكية مبنية على العملية الكيميائية الفيزيائية .

ويذكر بانبيرج Peijnenburg أن جودة الأهداف البيئية بالنسبة للمواد السامة تنبع من مخاطر التفكير حيث تعنى المخاطر مدى الأثر الضار والهدف من تقويم مخاطر التسمم البيئى للتفريق بين الأرض والرواسب التي قد تنتج آثاراً ، وفى حالة العناصر التي تختلف تركيزاتها الكلية فى الأراضي والرواسب لا تستجيب الكائنات للتركيزات الكلية ولذا فعوامل جودة الأرض المبنية على التركيزات الكلية لا يتوقع منها أى تنبؤ بالآثار الحيوية والكمية الكلية من أى مادة لا تعنى أنها سامة لأنها قد تكون جزئياً غير ميسورة لإمتصاص الأحياء لها وهذا قد لا يكون ذا أهمية إذا كان اليسر عاملا ثابتا غير أن عدداً من خواص الأرض يؤدى إلى درجة يسر شديدة التغير للمركبات بالنسبة للأحياء فى مختلف أنواع الأراضي ولذا فمن الضروري أخذ هذه الإختلافات فى الإعتبار حتى يمكن تحسين درجة التنبؤ وبالنسبة للمركبات العضوية المضادة للماء hydrophobic فقد تحقق ذلك إلى حد كبير وذلك بإيجاد طريقة لجعل تركيز العنصر الملوث تركيزاً عادياً بالنسبة للكربون العضوي الموجود فى النظام وبالنسبة للأراضي كان التفكير قليلاً فى العوامل التي تؤثر على يسر العناصر ومن الضروري إيجاد طرق تحتوى وصفاً كمياً ووصفاً للاختلاف فى اليسر .

علاقة المنجنيز والحديد :

من نتائج الدراسة فى المحاليل المغذية مع مستويات مختلفة من الحديد والمنجنيز وجد Weinstein & Robins (١٩٥٥) أن ظهور نقص الحديد فى

حالة المنجنيز المرتفع قد يعود إلى التنافس المباشر بين الحديد والمنجنيز على مواقع فى نوبات الانزيمات المحتوية على حديد ومن رأى Heuitt (١٩٤٨) أن نقص الحديد وسمية المنجنيز هى تعبير نسبى لنفس الإضطراب الناتج من نسبة (المنجنيز : الحديد) شديدة الإتساع ولاحظ Boll Jones (١٩٥٥) أن زيادة الحديد قد خففت تركيز المنجنيز فى السيقان وأوراق البطاطس ولكنها زادته فى الجذور ولذا فإضافة الحديد عطلت إنتقال المنجنيز إلى المجموع الخضري وأدت إلى تجمعه فى الجذور .

وأوضح سكولوفا و فولثيفا (١٩٦٨) أن تبادل الظروف الهوائية وغير الهوائية تؤدى إلى تكون تركيزات من الحديد والمنجنيز فى بعض الأراضي البودسول .

تأثير جهد الأكسدة والإختزال على إمتصاص النباتات للمنجنيز :

يرى (Tisdale & Nelson) أن جهد الأكسدة الذي يحول المنجنيز الثنائي (ثانى أكسيد المنجنيز) قد تناسب طردياً مع رقم pH فيما بين ٣,٢ و ٨,٠ ووجد Patrich & Gotoh (١٩٧٩) أن تحول المنجنيز فى الأراضي المغمورة بالماء نتيجة Eh – pH جهد الأكسدة والإختزال أنه فى حالة القيم العليا (Eh) أن جميع منجنيز الأرض كان فى صورة مختزلة (الأكاسيد العليا للمنجنيز) ماعدا عند pH ٥ فكان نحو ٢٣ جزء/مليون منجنيز ذائباً ، وأى نقص للإختزال يؤدى إلى منجنيز ذائب أو متبادل فى جميع مستويات pH .

ورقم pH المنخفض أيضاً يسرع تحول الأكاسيد العليا من المنجنيز إلى صور المنجنيز الذائب فى الماء والمتبادل .

وعند pH ٥ يحدث نقص طفيف فقط فى جهد الاختزال إلى أقل من قيمة أكسدة (+٧٠٠ ملليفولت) كافية لتحول المنجنيز القابل للإختزال إلى المنجنيز

الذائب + المتبادل الذي يحدث عند Eh ٢٠٠ ملليفولت ومن الواضح أن القيمة الحرجة (Eh) لإختزال المنجنيز فى الأرض تتأثر بقيمة pH وأى عامل يؤثر على جهد الأكسدة والإختزال للأرض والنبات له تأثير مقابل على تكافؤ المنجنيز ونشاطه (أركاما ، ١٩٥٠) .

وفى حالة التبادل من الأكسدة والإختزال كان لها تأثير واضح على توزيع المنجنيز فى قطاع الأرض .

توزيع الحديد فى أجزاء النبات :

قُدر الحديد فى بادرات الذرة (فى أوعية نيوباور) وقُدر فى الجذور وفى كل ورقة وفى الساق وفى كل طور نمو والأرض التي أستخدمت فى هذه الدراسة هى أرض السامول ، كان متوسط وزن البادرات الجافة فى عمر ١٥يوما هو ٠,٣٤٤١جم وساهم الجذر فى هذا الوزن بمقدار ٣٧٪ من الوزن الكلى للنبات وفى عمر ٣٠ يوما كان متوسط وزن النبات ٠,٨٧٣١جم وساهم الجذر بنحو ٢٦٪ من الوزن وتناقص الوزن الجاف للنباتات عندما أضيف ماء يحتوى ٢ ملليمكافئ (ص٢ك أ٣) وأضيف ٥٠٪ كربونات كلسيوم مخلوطة بالأرض فعند عمر ١٥ يوما كان متوسط وزن النبات ٠,٢٣٨٩ جم و ٠,٢٨٩٤ جم فى المعاملتين على التوالي نحو ٦٨,٨٤٪ من وزن النباتات التي لم تعامل هاتين المعاملتين (ص٢ك أ٣ – ٥٠٪ كا ك أ٣) .

وفى عمر ٣٠ يوماً كانت النباتات التي أضيف إليها كربونات صوديوم ٠,٥٢٨١جم/نبات أو نحو ٦٠٪ من وزنها دون معاملة والتي نمت فى أرض أضيف إليها ٥٠٪ (كا ك أ٣) نحو ٠,٤٩٠٨جم/نبات أو نحو ٦٥٪ من النباتات التي لم تعامل . ويتضح من ذلك أن كربونات الصوديوم أو كربونات الكلسيوم

تتزايد مع الوقت وخصوصاً من تأثير ص٢ ك أ٣ فالنقص فى الفترة الأولى كان ٠,١٤٪ بينما فى الفترة التالية كان ٤٠٪ وذلك يرجع إلى إضافات كربونات الصوديوم مع الماء فى كلا العمرين وقد سبق ذكر أن الجذر يكون نحو ٤٠٪ من النباتات المعاملة بكربونات الصوديوم عند كلا العمرين و ٤١,٤٩٪ من النباتات النامية مع كربونات الكلسيوم فى عمر ١٥ و ٣٠ يوماً على التوالي . ويتضح أن نسبة الجذور قد زادت بالمعاملة بكربونات الصوديوم أو كربونات الكلسيوم ويمكن توضيح ذلك بحساب معدل نمو البادرات فى كل من الفترتين ١٥ و ٣٠ يوما منفصلين .

جدول (٢): أوزان أجزاء النبات وتركيزات الحديد والفوسفور والكلسيوم ومقاديرها فى كل جزء من النبات غير المعامل والمروى بكربونات الصوديوم والذي خلطت أرضه بكربونات الكلسيوم

جزء النبات	الوزن الجاف	ح في الجزء ح/مليون	ح في الجزء Mg	فو في الجزء ح/مليون	فو في الجزء Mg	Ca في الجزء مجم/جم	Ca في الجزء Mg
جذر	٠.١١٨٥	٣٠١.٣٦	٣٥,٧١١	٤٢٥.٥	٥٠.٤٢١٧	٢.٦	٠.٣
الورقة (١)	٠.٠٠٣٨	١٥٨.٢٤	٠.٦٠١٣	٤٤٥.٠	١,٦٩١	٧.٠٧	٠.٠٢٩٢
الورقة (٢)	٠.٠٢٣٩	١٥٧.٢٤	٣.٧٦٥٦	٤٤٩.٠	١٠.٧٣١١	٧.١	٠.١٦٩٦
الورقة (٣)	٠.٠٤١٧	١٣٥.٨٦	٥.٦٦٥٣	٤٥٦.٥	١٩.٠٣٦٠	٦.٢	٠.٢٥٨٥
الورقة (٤)	٠.٠٥٧٥	١١٨.٨٠	٦,٨٣١	٤٥٦.٠	٢٦.٧٣٧٥	٥.٨	٠.٣٣٣٥
الورقة (٥)	٠.٠٤٢٦	١٠٧.٩	٤.٥٩٦٥	٤٧١.٠	٢٠.٠٦٤٦	٤.٩	٠.٢٠٨٧
الساق	٠.٠٠١١	١٠٥.٥	٠.١١٦٠	---	---	-	
المجموع	٠.٢٨٩٤		٥٧.٢٨٧١		١٢٨.٦٨٢		١.٣٠٧٨

المصدر : بلبع وثابت (١٩٧٦) .

جدول (٣): تأثير إضافات الحمأة على تركيز العناصر الصغرى فى قش القمح

إضافات الحمأة للأرض	النسبة المئوية للعناصر								
	٪			Mg/Kg					
	N	P	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
صفر	٢,٠٨٠	٠,٥٦٣	٠.٩٠٣	١٢٠,١٣	٤٤.٧٧	١٠٧.١٠	١٢,١٤	٧.٣٤	٠.٤٩
١	٢,٦١	٠.٦٩١	١.١٧٧	١٢٣,١٠	٤٦.٧١	١١٦.٦٦	١٢,٨٩	٧.٦٣	٠.٤٧
٢	٢,٧٤٠	٠,٧٦٦	١.١٣٧	١٢٢,٣٤	٤٦,٢٩	١٢٤.٢٩	١٣,١٣	٧,٧٠	٠.٤٦
٣	٢,٤٤٠	٠,٧٠٢	١,٢٨٦	١٢٠,٥٧	٤٦,٣٥	١١٣,٩٧	١٢,٢٦	٧.٢٧	٠.٤٥
أقل فرق معنوي	٠,٤٤٩	٠,١٢٣	٠,٠٦٨	١٤,٥٥	١١,٨٠	٤.٧٥	٨,١٦	١.٩٥	٠.١٤

المصدر : الشبينى وآخرون .

الكادميوم :

يزداد تواجد العناصر الثقيلة قرب المناطق الصناعيــة ومواقــع المحــاجر والمناجم ، وللكادميوم أهمية خاصة لطبيعته التراكمية فيتجمع فى الكبد والكليتين ونصف عمره نحو عشرين عاما وقد إرتبط بالمسالك البولية وأمراض الصدر والعظام وتوجد دلائل حديثة أن إرتفاع الكادميوم فى البيئة يمكن أن يسبب أضرارا للإنسان .

ويمكن أن تتلوث التربة بالكدميوم من عدة مصادر منها صناعة طلاء المعادن وبطاريات الكدميوم / نيكل والأسمدة وبصفة خاصة الفوسفاتية وحرق الوقود وحمأة الصرف الصحي .

وبالتقدم فى حساب التكلفة وطرق إزالة العناصر السامة من الأرض أصبح من المهم حماية جودة المنتجات الزراعية والبيئية .

وقد أصبح للنباتات التي تجمع العناصر أهمية حديثاً فقط فى إستخدامها كوسيلة لمعالجة البيئة وقد نتج عنها تقنية جديدة يطلق عليها العلاج النباتي ، وأحد

هذه الطرق هو الإستخلاص النباتي وهو إزالة الملوثات من الأراضي الملوثة بتجميعها فى أجسام النباتات وذلك بزراعة أنواع من نباتات معينة فى المواقع الملوثة بالعناصر فتتخلص التربة من تلوثها ، وبالتالي فإن الاستخلاص النباتي يمكن أن يوفر وسيلة جذابة للتخلص من تلوث التربة بالكدميوم أو غيره من العناصر (الثقيلة) .

والهدف من الاستخلاص النباتي هو خفض مستوى العنصر بالأرض إلى مستويات مقبولة فى مدى معقول من الوقت ، ولتحقيق هذا الهدف يجب أن يتحقق شرطان الأول أن النبات المستخدم يجب أن ينتج مادة نباتية كافية بينما يجمع تركيزات عالية من الكدميوم والثاني يجب أن يكون الكدميوم فى صورة ميسورة حتى يستطيع النبات إمتصاصه .

وأنواع عباد الشمس ذات نمو نباتي كبير وهو أحد النباتات الزيتية وقد إتضح أن له قدرة على تجميع ٠,٠١٪ كدميوم فى الأوراق الجافة عندما ينمو بالأرض وبالتالي فإن استخدام الاستخلاص النباتي للكدميوم يزداد بازدياد تركيز الكدميوم فى المحلول الأرضي وقد جاء فى بعض المراجع أن المواد المحلية العضوية تقوم بنفس الوظيفة .

المصادر الأرضية للكادميوم :

يقدر متوسط تركيز الكدميوم فى القشرة الأرضية بنحو ٠,١مجم /كجم (Kabata-Pendias and Pendias) ويرتبط الكادميوم عادة مع الزنك فى تحولاتهما بالأرض فكلاهما ذو بناء أيونى متشابه مركزه الإلكترونية السالبة (وهى خاصية مرتبطة بجهد التأين) وكل منهما (Chalcophile) ولو أن الكادميوم أكثر قرابة للكبريت منه للزنك ومتوسط نسبة الكادميوم والزنك اللازمة لجميع الصخور حوالي ١/٥٠٠ ولو أنها قد تكون ١/٢٧ أو ١/٧٠٠ (Alloway, 1995) .

ويمكن الحصول على الكادميوم كناتج ثانوي من خامات الكبريتورات التي يستبدل فيها ببعض الزنك ، وأهم مصادر الكادميوم هى معادن الزنك Wlurtzite ZnS و Sphalrite والمعادن الثانوية مثل كربونات الزنك $Zn\ CO_3$ سميثونايت الذي يحتوى ٠,٢ – ٠,٤٪ ولو أن تركيزات حتى ٥٪ كادميوم موجودة أيضا (Rose *et al*., 1979) وتحتوى الصخور الرسوبية مدى أعلى من تركيزات الكدميوم أكثر من أنواع الصخور الأخرى وتحتوى الفوسفوريت (وهو فوسفات رسوبي) والشيل والأسود البحري (marineblak) بها أعلى المحتويات كما تحتوى أيضا عناصر ثقيلة أخرى بالإضافة للكدميوم وكلا النوعين من الصخور يتكون من رواسب عضوية غنية فى الظروف الهوائية وتتجمع العناصر الثقيلة فى صور كبريتورات ومعقدات عضوية .

ومن المهم تعريف صور المعادن فى الأرض خصوصاً فى المحلول الأرضي حتى يمكن فهم ديناميكيات المعدن فى النظم البيئية الزراعية والطبيعية والأفضل أن يقدر الأثر السام للعنصر بصورته أفضل من تركيزه وأيون الكدميوم الحر كد$^{2+}$ يكون غالباً مدمصاً على سطوح حبيبات التربة أكثر من الأنواع الأخرى مثل الأنواع الأيونية المتعادلة ، ويعتمد تركيز وموقع آخر للعناصر مثل الكادميوم فى المحلول الأرضي على تركيزات الروابط بالمحلول الأرضي وعلى ثبات معقدات المعدن ويوجد عدد من النماذج المتاحة للتنبؤ بالأنواع فى النظم المائية GEOCHEM الذي أقترحه (Sposito & Moittigodiaso) خاصاً بالأراضي.

إدمصاص الكادميوم فى الأراضي

التوازن الديناميكي بين الكادميوم فى المحلول الأرضي وبين الكدميوم المدمص على السطح الصلب للأرض يعتمد على رقم pH وطبيعة نوع المعدن

الكيميائية وثبات معقدات الكلسيوم ولقوة الرابطة للمجموعة العاملة والقوة الأيونية للمحاليل والأيونات المتنافسة (Forbesital, 1976 and Sheet *et al*., 1977)
وبعض موضوعات السلوك الكيميائي للكدميوم فى الأراضي يمكن توضيحها بنظرية الحامض والقاعدة التي أقترحها Lewis فالكادميوم حامض ضعيف (Soft) وبالتالي يتحد مع المعقد مباشرة مع قواعد Lewis الضعيفة مثل الكلوريد ومجموعات الهيدروكسيل وينحو الكدميوم ليكون متحركا فى الأراضي وقد يكون أكثر يسراً للنبات من عدد من العناصر الثقيلة مثل الرصاص والنحاس .

التعبير الحراري عن الإدمصاص Adsorption isothernis

إتضح فى كثير من الحالات أن ادمصاص الكدميوم بواسطة معقدات الأراضي أو مكوناتها تتوافق مع معادلات لانجموير و فرندليخ (Cavallare and Mcbride, 1978) .

وقد وجد (Cerritse and Van Darel) أن معادلة لانجموير أكثر تعبيراً عن إدمصاص الكدميوم على ٣٣ أرض ملوثة من هولندا وبريطانيا وفرنسا .

العوامل الأرضية المؤثرة على إمتصاص النباتات للكادميوم

محتوى الأرض من الكادميوم :

ورغم أن عدداً من الظروف تؤثر على يسر الكادميوم فإن المقدار الكلى من العنصر الموجود بالأرض يعتبر أحد العوامل الأساسية التي تؤثر على ما يحتويه النبات من الكادميوم، وقام (Pendias; Kabate; Pendias & Alloway,1990) بمراجعة أرقام توضح أن الكادميوم فى عروش البطاطس وحبوب الشعير ذو علاقة قوية بالكادميوم فى الأرض بينما للسبانخ علاقة لوغاريتمية بكادميوم الأرض، وقد وجد الوأوى Alloway أن الكادميوم الكلى بالأرض ذو إرتباط

قوى بما تحتويه الأجزاء التي يستهلكها البشر من الكرنب والجزر والخس والراديس النامية فى خمسين نوعاً من الأرض الملوثة به من عدة مصادر .

ونشر (Chambly and Unwin) أنه يوجد ارتباط قوى بين الكادميوم فى الأرض التي صرف بها مخلفات الصرف الصحي ومحتوى الخس والكرنب من الكادميوم وقد وجد عدد من الباحثين أن الحاصلات النامية فى أراضى رشت بأملاح الكادميوم تمتص من الكدميوم أكثر من الأراضي التي تحتوى على مقادير مكافئة من الكدميوم الموجود فى مخلفات الصرف الصحي.

ونشر (Korcak and Fanning) أن إمتصاص الذرة من ملح كبريتات الكادميوم قد وصل ٥-١٨ مرة بالمقارنة مع الكدميوم الممتص من مخلفات الصرف الصحي وأوضحت تجارب Mahler وزملاؤه أن الكادميوم كان أقل يسراً فى الأرض التي أضيف إليها كبريتات الكدميوم بدون مخلفات الصرف الصحي وأن إضافة الجير (لمعالجة الأرض الحامضية) أدى إلى نقص امتصاص الكدميوم وأن هذا التأثير كان شديداً فى الأراضي المعاملة بمخلفات الصرف الصحي ومن رأى Alloway أن الكادميوم كان أيسر للنباتات فى الأراضي التي أضيف إليها أملاح العنصر من الأراضي التي لوثت وتركت فترة للاتزان عدة شهور بعد الإضافة .

ويوجد الكادميوم مرتبطاً عادة مع الأراضي المحتوية على الأكاسيد بينما نجد أن النيكل والزنك على العكس يوجدان بنسب عالية فى القسم المتبقي (بعد الأكاسيد) ونسبة الإستخلاص بمحلول (DTPA) بالنسبة إلى الماء الملكي ، كانت ٢٩٪ للكادميوم و ٢٪ للنيكل وأقل من ٥٪ للزنك ووجد ارتباط معنوي بين أقسام المعادن المتحركة وقديمة الحركة مع خواص الأرض وعند درجة إحتمال ٠,٠١

و ٠,٠٥ على التوالي فقط مع الكربون العضوي والمحتوى الكلى من المعادن المتحركة وغير المتحركة كان ارتباطها أكثر شدة فى مخلفات المدن من الصرف الصحي من غيرها من الأراضي ولذا فهذه الأراضي يجب الاهتمام بأنها مصدر لتلوث الأراضي والمنتجات الزراعية والماء الجوفي .

وقد أدت الزيادة السكانية فى كثير من الدول وزيادة النشاط السكاني فيها إلى خلق مشكلة التلوث بالعناصر الثقيلة ففى تحوبسن على سبيل المثال تستخدم أكثر من ٩٠٠٠ طن .

وأوضح عدد من الباحثين أن محتوى النباتات من الكادميوم تتناسب عكسيا مع السعة الكاتيونية التبادلية للأراضي التي نمأ عليها النبات وقد وجد Alloway علاقة عكسية بين معامل توزيع الكادميوم من معادلات الإدمصاص النوعي ومحتوى الكرنب من الكادميوم فى عدد من الأراضي .

وتساهم المادة العضوية جزئياً فى السعة التبادلية الكاتيونية ولو أنها أيضاً تدمص العناصر الثقيلة بتكوين معقدات .

وأوضح Hinslg أن امتصاص الذرة للكدميوم يرتبط إرتباطاً عكسياً مع السعة التبادلية الكاتيونية للأراضي التي تمهدت لكلوريد الكادميوم ولكنها لم تكن مرتبطة بالسعة التبادلية الكاتيونية للأراضي فى عمليات الصرف الصحي المعالجة بالكادميوم .

ويرى Mahler أنه لا توجد علاقة مستمرة بين السعة التبادلية الكاتيونية ومحتوى الخس واوراق النشادر السويسرى Swiss chard ولم يجد اوادى وجاكسون أى علاقة بين السعة التبادلية الكاتيونية ذات أهمية فى الأنماط المستنبطة الممثلة لإمتصاص الكادميوم بواسطة أربع حاصلات تمت على عدد من الأراضي .

ولا تزال علاقة السعة التبادلية الكاتيونية مع إمتصاص الكادميوم غير واضحة لأن CEC واحدة فقط من المهيآت للإدمصاص التي تؤثر على قابلية الكادميوم للذوبان ولو أن الأكاسيد المتأدرتة hydrous لا تساهم كثيراً في السعة التبادلية الكاتيونية CEC للأراضي ذات رقم pH إلا أنها تدمص مقادير من الكدميوم وبالتالي يمكن القول أن CEC نفسها ليست المقياس الأهم للدلالة على قدرة الأرض لتدمص العناصر مثل الكادميوم .

على أى حال فقد أوصت EPA (إدارة الحفاظ على البيئة الأمريكية) للتخلص من مخلفات الصرف الصحي في الأراضي بمراعاة CEC للأرض وقيمة رقم pH والتركيز الكلى للكادميوم .

تأثير رقم pH :

أوضح كريستنسين (Christensen, 1984) أن إدمصاص الكادميوم بأراضي رملية وطينية يزيد ثلاث مرات لكل زيادة من وحدات رقم pH بين رقمي pH ٤ و ٧,٧ وأوضح (Farrah and Pickeriny, 1978) أن إدمصاص الكادميوم قد زاد بوضوح بزيادة رقم pH حتى ٨ وبزيادة رقم pH إنخفض تركيز الكادميوم فى المحاليل نتيجة: (أ) الإنحلال المائي hydrolysis ، (ب) كثافة الإدمصاص ، (ج) الشحنات السالبة المعتمدة على رقم pH .

أثار المنافسة بين الأيونات الأخرى :

تنافس أيونات العناصر مثل الكلسيوم والكوبلت والكروميوم والنحاس والنيكل والرصاص إدمصاص الكادميوم فقد توقف إدمصاصه ، وقد أوضح (Christensen, 1984) أن زيادة تركيز الكلسيوم فى المحلول عشر مرات (من ١٠ $^{-٣}$ إلى ١٠ $^{-٢}$) خفض السعة الإدمصاصية لأرض رملية طميية بنسبة ٦٧٪

وأوضح (Cowan *et al*., 1991) أن أثر التنافس قوى بين الكادميوم والكلسيوم للإدمصاص على أكسيد الحديدوز واعتبروا أن ذلك يحدث عن طريق فعل الكتلة على المواقع المتاحة للتبادل . كما أوضح (Naidu *et al*., 1994) أن الكلسيوم ينافس الكادميوم للإدمصاص على Oxisols وأوضح (Christensin, 1987) أن الزنك له أكبر قوة مانعة لأدمصاص الكادميوم وأن ذلك يمكن توضيحه من معادلة لانجموير ولو أن إدمصاص الكادميوم قد انخفض فإن شكل منحنى الإدمصاص لم يتغير .

الإدمصاص على الكالسايت :

أوضح (Alloway, 1990) أن الأراضي المحتوية على كربونات كلسيوم يمكنها أن تمتص الكادميوم وتخفض يسره وللكالسايت قابلية زائدة للكادميوم وأعطى خطاً مستقيماً فى تركيزات منخفضة من الكادميوم . ولو أنه فى تركيزات عالية من الكادميوم تترسب كربونات الكادميوم $Cd\ CO_3$ أساسياً وأعتبر الإدمصاص الكيميائي للكادميوم فى حالة التركيزات المنخفضة أنه إحلال للكالسيوم بالكادميوم فى سطوح بللورات الكالسايت .

أثر المعقدات العضوية :

تكون معقدات عضوية مع الكادميوم فى المحلول الأرضي يمكن أن يكون له آثار هامة على المقادير المدمصة وقد أوضح (Farrah and Pickering) أن EDTA قد منعت إدمصاص الكادميوم فى مدى pH ٣ ـ ١١ كما أن زيادة من الحامض الأميني glycin سبب ترسيبه وحلوله فى أرقام pH مرتفعة غير أن حامض التارتاريك tartaricacid لم يكن له أثر على إدمصاص الكادميوم ووجد (Kobin and Satrin, *1981*) أيضاً أن EDTA, NTA منعا إدمصاص

الكادميوم فى الأراضي نتيجة لتكون معقدات لا تقبل الإدمصاص ولا أثر للأوكسالات والخلات .

الكوبلت :

أهمية الكوبلت هى فى تغذية الحيوانات المجترة ولو أنه لم يثبت حتى الآن أنه ضروري للنباتات . ويتواجد الكوبلت فى الأراضي بتركيزات تتراوح بين ١ ، ٤٠ جزء/مليون ويقل عن ذلك كثيراً فى النباتات :

الكبريتورات : بايرايت وبيرهونايت Pyrhonite .

كربونات : السديرايت Sederite ($Fe\ CO_3$) .

الكبريتات : الجاروسايت Jarorile .

كما أن عددا من السليكات المتميئة hydrated والشاموزايت والجلوكونايت تحتوى الحديد أيضاً .

والمصدر الأساسي للكوبلت فى الأرض هو مادة الأصل التي نتجت الأرض منها وإضافات أملاح الكوبلت أو الأسمدة الفوسفاتية المعاملة بالكوبلت والمضافة على سطح التربة لمعالجة نقصه الذي يسبب بعض المشاكل فى تغذية الحيوانات المجترة أو زراعات البقول .

ويتراوح مقدار الكوبلت الكلى بالأراضي من ٠,٠٥ إلى ٣٠٠مجم/كجم أرض بمتوسط ١٠-١٥مجم/كجم ، وتعود الإختلافات إلى مادة الأصل التى نتجت منها الأرض ولو أنه توجد إختلافات ناتجة عن عمق الأرض ومن أنواع types الأراضي الناتجة من مادة أصل مشتركة ناتجة عن عمليات تكون التربة، فمثلا الأراضي اللاتيرايتية المتكونة من الرينتين والجرانيت كانت محتوياتها من الكوبلت ٤٠ - ٢٠ ، ١٠ - ٢٠ وأقل من ١ - ٣ مجم/كجم على التوالي وتحت ظروف

إستوائية مختلفة تماماً وفى أفريقيا الوسطى كان تركيز الكوبلت ٤٠ - ٢٠٠ مجم/كجم ولوحظ نفس الاتجاه فكان التركيز فى الأراضي الرمادية الغنية بالحديد ٢٠ - ١٠٠مجم/كجم فى الأراضي الناتجة عن أمفيبولت amphibolite ٣٠ - ٦٠ مجم/كجم فى الأراضي الناتجة عن ميجمايت migamite وأقل من ٣ مجم/كجم فى الأراضي الناتجة عن الجرانيت .

وفى قطاع الأرض يتركز الكوبلت عموماً فى الآفاق الغنية بالمادة العضوية والطين . ويتجمع الكوبلت فى أراضي البودسول podzol فى أفق B بينما يتناقص الكوبلت فى أفق Ea وعلى العكس فى أراضى الشرنوزيم والفريليتول يتوزع الكوبلت توزيعاً منتظماً نسبياً فى القطاع .

وأكاسيد وهيدروكسيد وكربونات الكوبلت لا تذوب فى الماء وبالتالي ففي الظروف القاعدية يكون العنصر غير متحرك بينما فى الأراضي الحامضية يمكن أن تذوب مركبات الكوبلت ويحدث لها غسيل وينتج عن ذلك زيادة تركيز الكوبلت الكلى فى الأراضي القاعدية عنه فى الأراضي الحامضية .

وتحتوى الصخور الرسوبية من الكوبلت ما يعكس تركيبها الذي تكونت منه أصلاً وبالتالي فإن Shales المتكونة من الصخور القاعدية وشديدة القاعدية تعتبر نسبيا غنية فى الكوبلت فيوجد بتركيزات أقل كثيراً .

والصخور القاعدية مثل ديورايت وبرايورايت ونواتج تحولاتها مثل الربيتايت يحتوى ١٥٠-٢٠٠مجم /كجم من الكلوبلت وصخر البازلت القاعدى والاديزايت تحتوى ٣٠-٤٠مجم/كجم بينما الأنواع المتعادلة أو الحامضية مثل الجرانيت والرايولايت تحتوى ٥-١٠مجم/كجم فقط .

الزئبق :

من رأى Steinnes أنه يوجد دلائل تشير إلى أن البشر قد عرفوا الزئبق وأستخدموه منذ نحو ٣٥٠٠ سنة على الأقل . ومن الواضح أن المصريين القدماء قد عرفوا كيف يصنعون مملغمات amalgums الزئبق مع النحاس والصفيح فى القرن السادس قبل الميلاد ، وأستخدم فى الصين والهند فى حوالي نفس الوقت . كما أن الإغريق قد عرفوا تقنيات إستخراج الزئبق من خاماته كما عرفوا إستخدامه في الأدوية وورث الرومان كل هذه المعارف وزادوا عليها إستخدامات تجارية فأغلب الزئبق الذي إستخدمه الرومان في عمل أصباغ حمراء ولو أنه كان يستخدم أيضاً في معالجة عدد من الأمراض .

وبعد سقوط الإمبراطورية الرومانية أصبح إستخدام الزئبق مقصوراً على الدواء والصيدلة حتى أخترعت وسائل علمية مثل البارومترات سنة ١٦٤٣ بواسطة Torrcilli والترمومتر الزئبقي سنه ١٧٢٠ بواسطة فمهرنهايت وتبع ذلك زيادة عدد إستخداماته فى الصناعة مثل الكاثود الزئبقى فى الخلايا الالكتروليتية .

وفى الوقت الحاضر يعتبر أهم نشاط بشرى أدى إلى نشر الزئبق فى الأراضي والمياه والهواء هى كالآتي :

- الاستخراج من المناجم وصهر الخامات خصوصا صهر النحاس والزنك .
- حرق الوقود الحفري خصوصا الفحم ثم البترول .
- عمليات الإنتاج الصناعية خصوصاً الخلايا الزئبقية فى إنتاج الكلور والصودا .
- الاستهلاك ذو الصلة بالفضلات مثل حرق القمامة التي تزيد فى بعض الدول .

ومقادير إضافته إلى الجو والماء والأرض كما قدرها (Andren & Nriagu) أن ما يضيفه البشر من الزئبق إلى الكرة الأرضية كان نحو ٣ × ١٠^٦ كجم فى

سنة ١٩٠٠ ثم تزايد نحو ثلاث مرات عام ١٩٧٠ ، ٤٥٪ منه يتصاعد فى الجو و٧٪ إلى الماء ، ٤٨٪ إلى الأرض وقدر ما أضيف إلى القارات بنحو ١,٨×١٠[٧] كجم سنوياً مما يعتبر أن النشاط البشرى فى الوقت الحاضر يتدخل تدخلاً هاماً فى دورة الزئبق الطبيعية .

التواجد فى الأرض :

رغم معرفة نحو عشرين معدن زئبقي فى الطبيعة فالإنتاج التجاري منه يقتصر على cinnabar وهو كبريتور الزئبق Hg S ويتواجد الزئبق أيضا فى الأرض فى القشرة الأرضية كمعقد كبريتور مع الزنك والحديد وغيرهما من المعادن غير أنه بقدر صغير مقارنا بالمعدن المعروف .

وقد يكون القسم الأكبر من رواسب الزئبق من المحاليل المائية الساخنة التي نقلت الزئبق فى صورة كبريتور ومعقدات كلوريدية ومتوسط الزئبق فى القشرة الأرضية فى حدود ٥٠ مجم/جم أو أقل .

والكبريتور مقاوم لعمليات الأكسدة العادية والتجوية وغير قابل للذوبان فى الماء ولذا فالدورة الكيميائية الأرضية أساسياً ميكانيكية ومصدر هام آخر للزئبق من صخور القشرة الأرضية هو تحوله إلى غاز بالتسامي فبعض الزئبق الغازي ناتج عن النشاط البركاني ومن المزروعات والمحيطات ومساهمة كل من هذه المصادر غير معروفة جيداً وأهم الأنواع الكيميائية التي يساهم الزئبق بها فى الدورة الكيميائية الأرضية geochemical للعنصر يمكن تقسيمها كالآتي :

مركبات متطايرة $(Hg , CH_3)_2 Hg$

أنواع نشطة Hg^{2+}, $Hg X_2$, HgX^- and $Hg X^2_4$ with X = OH, Cl^-, Br^- , HgO on aerosol particles, Hg^{2+}

أنواع غيرنشطة Complexes wih organic acids Methy/ mer cury (CH_3Hg^+) $(H_3Hg Cl)$

ومركبات عضوية زئبقية أخرى CH_3 Hg oH and other

والتركيز الأساسي back ground فى الهواء طبقاً لقياسات إمتدت لفترة عشر سنوات يبدو أنها نحو ٣ ميكروجرام/كجم وأقل من ذلك فوق البحار وغالباً فى صورة Hg^0 وفى النظم المائية توجد تركيزات نحو٠,٥إلى ٣ $ng\ g^{-1}$ $(g \times 10^{-9})$ (تعادل جزء/البليون) .

وفى حالة الأراضي الزراعية يعتبر إستخدام الأسمدة الصناعية ومخلفات الصرف الصحي ومبيدات الفطريات المحتوية على الزئبق قد تؤدى إلى زيادة الزئبق فى الأرض .

مادة الأصل الأرضية Soil parent materials

تجمعت أرقام عن الزئبق فى الصخور لمدة خمسين سنة وأرقام أخرى لعناصر صغرى أخرى وقد يشوب بعض هذه الأرقام بعض الأخطاء وخصوصا فى البحوث القديمة على أي حال يوجد انتظام فى أحد الأوجه على الأقل خصوصاً أن محتوى الصخور من الزئبق التي لا تحتوى مادة عضوية قليل جدا تقل عن ٣٠×١٠^-٩ لكل جم (Steinnes, 1990) .

ويبدو أن القشرة الأرضية تحتوى فى المتوسط ٢٠×١٠^-٩ جم و ٥٠×١٠^-٩ /جم كما ذكرت مراجعات سابقة .

التساقط من الجو :

قد يتحول جزء من الزئبق الموجود فى الأرض والماء إلى صورة غازية متطايرة فى الجو غالبا Hg^0 ,$(CH_3)_2Hg$ ويمكن أن يتحول بواسطة العمليات الكيميائية الحيوية ويفترض بصفة عامة أن الزئبق الغازي Hg^0 والقياسات فوق القارة الأوروبية والمحيط الأطلنطي أوضحت تصاعد مقادير ذات أهمية من $(CH_3)_2Hg$ وتنحل تدريجيا إلى Hg^0 فى الهواء . ومدة بقاء Hg^0 فى الجو

طويلة قد تصل إلى العام ، وقد يتعرض Hg^o للأكسدة بمضى الوقت وتنتج هذه العملية صوراً قابلة للذوبان فى الماء .

وتشير التجارب إلى بعض التعارض مع رقم pH والمادة العضوية على تصاعد الزئبق من الأرض فالأرض المحتوية على قليل من الطين والدبال يتصاعد منها زئبق (بتامي) من الأرض المتعادلة أكثر من الأرض الحامضية .

وفى المناطق الصناعية قد تؤثر ملوثات الهواء مثل الأوزون على معدل تأكسد أنواع الزئبق ومدى إزالة الزئبق من الجو الناتج عن التساقط الجاف غير معروف بدقة ولذا فإن تركيزات نموذجية لترسيبات الزئبق فى مناطق خالية قد تكون نحو ٥ مرات أعلى مع إستبعاد المناطق التي يتصاعد منها الزئبق وباتخاذ التساقط السنوي قدره ١٠٠٠مم ومحتوى زئبق قدره ٢٠ × ١٠^{-٩} / جم .

وفى الأراضي الحامضية يكون الزئبق ثابتا عند درجة أكسدة / إختزال أعلى من ٠,٤ فولت وهو المكافئ للصوره الثابتة من الزئبق Hg^{2+} وتكون صوراً مع المادة العضوية غير معروفة جيداً ، كما قدر Anderson التركيز الأساسي background ٣٠ – ٢٠٠ ميكروجرام/جم على أساس أرقام عن الدبال الدنماركى .

مضار الزئبق

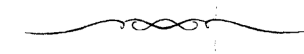
وأحد خواص الزئبق الهامة هى قدرته على الإرتباط فى الكبريتورات Hg^o ثابت فى وجود H2S, HS,1 غير أنه فى حالة زيادة جهد الأكسدة والإختزال يترسب Hg S أو فى حالة أرض زائدة القاعدية يتكون Hg S2 وزيادة أخرى تحول الكبريتور إلى كبريتات .

لا نعرف وظيفة حيوية ضرورية للزئبق وعلى العكس يعتبر الزئبق من أشد العناصر ضرراً للأنسان ولكثير من الحيوانات العليا . وجميع مركبات الزئبق سامة للإنسان ولو أن Hg^{o} يجب أن يؤكسد إلى الصورة الأيونية لتظهر خواصه السامة ولأملاح الزئبق سمية واضحة مع أعراض مختلفة .

وبعض مركبات الزئبق العضوية وخاصة ذات الوزن الجزيئى المنخفض مثل مركبات الألكيل الزئبقي تعتبر أشد ضرراً للبشر لسميتها الحادة الشديدة للإنسان وأضرارها التي تنعكس على الجهاز العصبى وفى هذه الحالة لميثيل الزئبق أثر خاص لأنه يحدث بواسطة الأحياء الدقيقة من Hg^{2+} فى ظروف بيئية مختلفة ويبدو أن ميثيل الزئبق يسبب آثاراً مدمرة وسرطانية وأنشطة طفرية .

والتسمم بالزئبق للعاملين بالمناجم سبق أن سجل منذ قرون عديدة كما أن التسمم بالزئبق فى البيئة أحدث كثيراً فأول حالة سجلت كانت فى اليابان فى أواخر الخمسينات عندما تسمم سكان بلدة صغيرة minamate نتيجة إستهلاك أسماك تحتوى تركيزات عالية من ميثيل الزئبق وتوجد حالات متعددة للتسمم من بذور عوملت بميثيل الزئبق فى السويد خلال الفترة ١٩٤٨ – ١٩٦٥ وقد أوضحت الدراسات التي أجريت فى السنوات التالية لها إرتفاع تركيز ميثيل الزئبق فى الأسماك فى العالم ولذا فميثيل الزئبق هو المركب السام فى البيئة وإستهلاك الأسماك والقشريات هى الأخطار الأساسية التي تهدد الإنسان والحيوانات العليا الأخرى . وعلى الجانب الآخر لا يبدو أن Hg يسبب مشكلة بالنسبة لتسمم النباتات فالتركيز الذي تظهر عنده أعراض التسمم يزيد كثيراً عن التركيزات التي تتواجد فى الظروف الطبيعية وعموماً إمتصاص الزئبق بواسطة النباتات منخفض وتعتبر الجذور حاجزاً لإمتصاصه .

الباب الثانى



العناصر الصغرى فى النبات

◊ أعراض نقص العناصر الصغرى على النبات

◊ التسميد بالعناصر الصغرى

الباب الثانى

العناصر الصغرى فى النبات

تنتشر مركبات العناصر فى البيئة وخاصة فى صورة المعادن وتتواجد فى الأراضي والبحيرات والأنهار والمستنقعات والمحيطات والرواسب وتتواجد كنتائج لعمليات طبيعية أو نشاط بشرى . وتوجد بصفة عامة فى تركيزات ضئيلة للغاية فى صورة خاملة يطلق عليها عناصر ضئيلة أو شحيحة والتي توجد بتركيزات تقل عن ٤٠٠ جزء/مليون وهى تعتبر مغذيات ضرورية للعديد من الكائنات فهي تكُون قسماً من جزيئات إنزيمات متعددة ولو أنها في المعادن الطبيعية ، وتوجد العناصر عادة فى صورة مركبات غير قابلة للذوبان غير ضارة بالكائنات الحية ولو أن المركبات التي تذوب منها سامة وفى بعض الأحيان شديدة التسمم .

وتوصف العناصر التي تكُون مركبات سامة عادة بأنها عناصر ثقيلة فالعنصر الثقيل عرف بأنه عنصر ذو كثافة أعلى من ٥ ولو أن هذا التعريف يمكن أن يدخل تحته الحديد الذى لا يعتبر ساما كما أنه لا يدخل فيه البريليوم beryllium وكثافته ١,٨ وأكسيده فى صورة مسحوق powder شديد السمية ويمنع إلتئام الجروح وقد سبق الإشارة إلى ذلك .

والتعرض للبريليوم فى الصناعة وفى عمل السبائك منه يمكن أن يسبب أمراض صدرية حادة ومرض brylliosis هو مرض شديد الخطورة لا يصيب العاملين فى المصنع فقط بل السكان المجاورين له والمعرضين للبريليوم وقد زاد استخدام البريليوم فى العصر الحالي خصوصا فى صناعة الطاقة النووية مما يتسبب عنها مخاطر صحية متعددة قرب المصانع مما يستلزم إتخاذ وسائل وقائية شديدة لأنه يسبب سرطان الرئة وسرطان العظام للحيوانات المعملية التي تناولت البريليوم .

ورغم أن العناصر الثقيلة واسعة الانتشار في البيئة وفى المجال الحيوي فإن تركيزات مركباتها السامة يندر أن تكون ما يسبب القلق ولو أنه توجد بعض الإستثناءات وقد تركز الإنتباه نحو الكادميوم والرصاص والزئبق مما أدى إلى تقويمهم عالمياً كما أن الإنتباه موجه أيضا إلى السترونشيوم ذى النشاط الإشعاعي الناتج من الانفجارات النووية في الجو وقد سبب خوفاً شديداً في السنوات التالية للحرب الثانية ويترسب السترونشيوم المشع على الأرض مع الأمطار ويصل إلى الأبقار التي تتغذى على المراعى الملوثة به وتنتج مخاطره ، وفي الحقيقة أنه مشابه للكالسيوم كيميائياً وعندما يمتصه الجسم ويترسب فى العظام ولما كان نصف عمره ٢٨ سنة فيستمر إشعاعه مسبباً ضرراً محققاً .

كان التركيز الأساسي فى القسم الأول من هذا الكتاب على تواجد العناصر الصغرى فى الأرض وصورها الكيميائية ومنشأ هذا التواجد .

ونركز فى هذا القسم على دور هذه العناصر الصغرى فى حياة النباتات وكيف نوفرها لمختلف الزراعات .

إذ نعرف أن النباتات الخضراء تحتاج إلى سبعة عناصر صغرى (وقد يزيد عددها فى المستقبل) ، ويمكن أن نقسم هذه العناصر إلى عناصر كاتيونية وأخري أنيونية ولو أننا سنشير إليها برمزها العنصري :

فالحديد ح فى صورة كاتيون ح$^{+٢}$
المنجنيز من فى صورة كاتيون من
الزنك زنك فى صورة كاتيون زنك

أو عناصر مخلوبة (مرتبطة) .

وكثيراً ما توصف هذه العناصر بأنها عناصر ثقيلة وقد أوضحنا ذلك فيما ذكرنا والكلورين والبورون (كل ، ب) وهما هالوجينات ويكونان فى صور أنيونية

كل أو يد٢ ب أ٣ والمولبدينوم يوصف أيضاً بأنه عنصر ثقيل ولا يمتص فى صورة أنيونية موأ٤ .

وأهمية إضافه العناصر الصغرى (أي التسميد بها) تتزايد فنقص العناصر الصغرى عن إنتاج محصول متوسط كانت تحدث فى الأراضي الفقيرة أما فى الوقت الحاضر فإن أراضى جيدة قد وضح أنها أيضا ينقصها بعض هذه العناصر فالرغبة فى الحصول على إنتاج مرتفع جعلت ذلك محدوداً بتواجد كميات كافية من هذه العناصر وتضاف هذه العناصر فى صور مختلفة وأصبح فى الأسواق مركبات تجارية تحتوى واحداً أو أكثر من هذه العناصر .

١- أسمدة الحديد :

الغالبية من هذه الأسمدة تحتوى صوراً قابلة للذوبان فى الماء إما فى صورة أملاح أو معقدات (مخلوبة) وتضاف عادة رشاً على الأوراق ومن هذه الأسمدة :

- كبريتات الحديدوز ح كب أ٤ – ٧ يدا ($Fe\ So_4 - 7\ H_2O$) الذي يحتوى ٢٠٪ من الحديد وهو أبسط الصور القابلة للذوبان فى الماء ، ولو أنه يلعب دوراً ثانويا فى الوقت الحاضر بعد استخدام الصور المخلوبة Chelated فى الرش ، وقدرتها على مقارنة التركيب فى الأرض .
- الحديد المخلوب Fe-chelates تختلف فى درجة ثبات معقد الحديد فيها . وهى غالبا تناسب الرش على أوراق النبات ولو أن أنواعها المختلفة ليست متساوية التأثير على النباتات المختلفة والإختلافات الكبيرة بين المعقدات تتضح عندما تضاف للأرض ولذا فإن Fe-EDDHA تظل ميسورة فى الأراضي المحتوية على كربونات كلسيوم أكثر من Fe-EDTA الأكثر تأثيراً فى الأراضي الحامضية ، كما أن بعض المعقدات لازال فى طور التجربة مثل :

– Fe-EDTA : اثلين داى أمين تترا خلات .

- Iron ethylene diamine tetra a cetate فـى صـورة ملح صوديومـى والذي يحتوى الحديد الثنائي ومن المركبات التجارية :
- Fertilon (BASF) تحتوى ٥٪ حديد .
- Fe-chelate Jost تحتوى ٩٪ حديد .
- iron ethylene diamine dihydroxy pleny acetate Fe-DDHA
ويتواجد الحديد فيـه فـى الصـورة الثلاثيـة ومـن مركباتـه التجاريـة مـا يرتبـط بـ Sequestern مع ٦٪ حديد .

وأسمدة الحديد غير القابلة للذوبان فى الماء تذوب قليلاً فيه ويمكن أن تستخدم لإغناء إحتياطي الأرض من الحديد إذا كان ذلك يعتبر هاما – أو تضـاف كمركـب ذي مفعـول طـويل المـدى إذا رش علـى النبـات ومـن أمثلتهـا أوكسـالات الحديـد $Fe\ (COO)_2$ ومن مركباتها التجـارية حديد مانلترا Maneltra الذي يحتوى على ٢٢٪ حديد ويستخدم أساسياً رشاً على الأوراق .

وأكاسيد الحـديد Fe oxides هى أيضاً أسمدة للحديد غير أننا يجب أن نضمن حركتها ، والحديد المعدني وهو مسحوق الحديد قد يستخدم كسماد لأنه يتحول إلـى مركبات حديد فى الأرض ومن الطريقة الخاصة فى ذلك أن تغرس مسـامير مـن الحديد فى ساق الشجرة لتوفير مصدر للحديد بها .
والحديد يدخل فى القليل من الأسمدة غير أن التسميد به قليـلاً مـا يكـون هاما من الناحية التطبيقية .

التسميد بالحديد :

يعتبر التسميد بالحديد مشكلة فنقصه غير راجـع لأن الأرض فقيرة فيـه ، بـل للتحـولات الكيميائيـة التـي تحـدث لـه فـالحديد يتواجد بمقـادير تعتـبر كأحتيـاطي بالأرض (١-٤٪) فالحديد مكون أساسي للأرض .

ونقص الحديد شائع الحدوث فى الأراضي قاعدية التأثير فى المناطق الجافة حيث يكون الإصفرار الناتج عن كربونات الكلسيوم والذي يسبب نقص الحديد .

والذي يلاحظ أن نقص الحديد أو على الأقل النقص الحاد فيه نادر الحدوث فى الأراضي المحتوية على كربونات كلسيوم فى المناطق الرطبة مما يدل على إحتياطيات الحديد سهلة الحركة فنقص الحديد شائع فى الأراضي شديدة الفقر فى الحديد أو فى محاليل الأرض أو فى الزراعات المائية hydroponics وهذه الحالات يجب تصحيحها بالتسميد وعلى الجانب الآخر قد يسبب نقص الحديد تأثيرات جمالية (عروق شديدة الخضرة بينما الورقة صغيرة فى النباتات الزهرية) وقد يستخدم ذلك فى ترويج تسويقها .

وبالإضافة إلى إضافة الحديد للأراضي الفقيرة فيه فإنه ينصح بتحريك الحديد فى الأرض نفسها باستخدام الأسمدة النيتروجينية فكثير من الأسمدة لا يتحرك فى الأرض الفقيرة ولذا فالرش على الأوراق ذو أهيمة فى مد النبات بالحديد فى الحاصلات البستانية ويتعرض الحديد للفقد من الأرض ويبلغ قليلاً من الكيلوجرامات سنوياً ولو أن التوازن غير ذى أهمية لأن حركة الحديد فى الأرض نفسها هى التي تحدد يسره للنبات .

العوامل التى يتوقف عليها ظهور أعراض نقص الحديد :

- نوع النبات :

لوحظ أن بعض النباتات أكثر تأثراً بنقص الحديد من الأخرى فالمعروف أن أعراض هذا النقص (الإصفرار) تظهر على أشجار الموالح عند زراعتها فى أراضى غنية بكربونات الكلسيوم بينما أشجار العنب أو الزيتون لا تتأثر .

كما تتأثر الأصناف فى نفس النوع بدرجات مختلفة ففي نبات فول الصويا يوجد صنف مشهور بتأثره وصنف آخر لا تظهر عليه أى أعراض عند زراعته تحت نفس الظروف ويرجع بعض الباحثين هذا الاختلاف على الأقل كأحد العوامل التي تؤثر فى قدرة النبات على امتصاص الحديد فى الأرض الجيرية إلى قدرة الجذور على تحويل أملاح الحديديك إلى أملاح حديدوز .

- نسبة الكلسيوم بالأرض :

ناقش كثير من الباحثين أثر إرتفاع تركيز الكلسيوم على إمتصاص النباتات النامية للحديد وتشير هذه الدراسات إلى أن الأراضي الغنية بالجير يكثر فيها حدوث نقص الحديد عند وجود نسبة عالية من كربونات الكلسيوم ولكنها لم تظهر فى وجود نسبة عالية من كبريتات الكلسيوم مما يشير إلى أن إرتفاع الكلسيوم ليس العامل الأساسي والمعتقد أن وجود كربونات الكلسيوم بنسبة عالية يوجد ظروفاً فسيولوجية داخل النبات تعوقه عن إستخدام الحديد وأدى ذلك إلى دراسة أثر أيونىّ البيكربونات والكربونات على إمتصاص الحديد وظهور أعراض نقصه (الاصفرار) وأوضحت دراسات (Gogh and Wadligyh) أن وجود تركيز ١٢ ملليمكافى من بيكربونات الصوديوم فى اللتر من المحلول المغذى قد أدى إلى ظهور أعراض الاصفرار على نبات Dallis grass ولكنه لم يؤدى إلى ظهورها على نبات Rhodes grass ويعتقد أن أثر أيون البيكربونات هو تقييد أيون الحديد فى الجذور وعدم قدرته بالتالي على الصعود إلى الأجزاء العليا من النبات .

وقد لوحظ فى بعض الدراسات أن زيادة الفوسفات قد تؤدى إلى تقييد حركة الحديد ونقله من الجذور إلى الأوراق وأستنتج من ذلك أن نسبة الفوسفور إلى الحديد فى الأوراق تحكم ظهور أعراض نقص الحديد فقد لوحظ أن إرتفاع هذه النسبة يصحبها عادة ظهور الإصفرار ولو أن ذلك لا يعنى أنها السبب الذي يؤدى إليه .

وأوضحت دراسات (Hale and Wallace) أن الحديد قد يترسب فى الجذور وينخفض تركيزه فى الأوراق إلى حد ما فى وجود تركيز ٠,٠٠١ أساسي من الفوسفور فى وسط حامضى وبدون وجود بيكربونات وبزيادة تركيز الفوسفور إلى ٠,٠٠٥ أساسي توقف إمتصاص الحديد المقيد (المخلوب) ولكن لا يوجد دليل على أن الفوسفور رسب الحديد فى الجذور أو الأوراق فى حاله وجود بيكربونات ، والظاهر أن أنيونيّ الفوسفات والبيكربونات ينافسان الحديد الذي يعمل كأنيون فى مواقع الامتصاص ، وأوضحت الدراسة التي قمنا بها (بلبع ، كاظم) أن المقدار الذي إمتصته بادرات القمح من الحديد يتجه نحو الانخفاض بإضافة مقادير عالية من الفوسفور وأن هذا الإتجاه نحو الإنخفاض كان أكثر وضوحاً فى أوراق النبات من جذورها .

- أثر المنجنيز :

لوحظ أيضاً ظهور أعراض نقص الحديد بزيادة إضافة المنجنيز وقد سبق أن أشرنا إلى ذلك ، يتضح مما سبق أن موضوع ظهور أعراض الإصفرار Chlorosis التى يمكن علاجها بإضافة الحديد ظاهرة شديدة التعقيد وترتبط بعدد من العوامل ولم يتضح من الدراسات السبب المباشر لها .

ونلخص فيما يلي دراسة Mcgeorge لهذه الظاهرة باستعمال البادرات :

١- البادرات التي نمت فى أرض وظهرت عليها أعراض الاصفرار امتصت زيادة من الكلسيوم وقلة من البوتاسيوم عما حدث فى الأراضي التي لم يظهر عليها اصفرار ، ولو أن هذا لم يؤد إلى إضطراب فى النسبة بين الكلسيوم والبوتاسيوم فى أوراق البادرات الصغيرة ولكنها تؤدى إلى اضطراب هذه النسبة فى الجذور .

٢- صحب الزيادة فى امتصاص الكلسيوم زيادة فى امتصاص الحديد وأوضح التحليل الكيميائي أن أغلب هذا الحديد غير فعال (لا يذوب فى حامض يد كل)

وأن أغلب الحديد تركز فى الجذور وقليل فى الأوراق .

٣- إضافة كربونات الكلسيوم إلى الأرض الحامضية تقلل الحديد الفعال فى البادرات وتزيد الكلسيوم الممتص .

٤- البادرات التي نمت فى الظلام المستمر إحتوت حديدا فعالاً أقل من التي نمت فى ضوء النهار .

٥- إضافة الكبريت أو مخلوط من السماد (البلدي) والكبريت زادت نشاط الحديد ولكنها لم تزد المقدار الكلى الممتص وقد أمكن علاج الإصفرار فى نبات الهجارى Hegari بإضافة مخلوط السماد والكبريت .

وقد قمنا (Balba *et al*., 1073) بدراسة توزيع الحديد فى مختلف أجزاء نبات الفول فى قصارى رُويت بماء يحتوى بيكربونات الصوديوم ومقارنتها بنباتات رويت بماء الصنبور وقد اتضح أن تركيز الحديدوز والحديديك فى النبات يختلف باختلاف أجزاء النبات (الورقة السفلي – الورقة العليا – ورقة البرعم الطرفي – الزهرة والساق) ، وكذا بترتيب الأوراق وبعمر النبات بالإضافة إلى المعاملة بالبيكربونات يتضح الآتى :

أ) لم تتأثر أوزان النباتات أو أجزائها المختلفة بالري بالبيكربونات فى العشرين يوما الأولى ولكن أوزان النباتات وأوزان أجزائها نقصت بالري بالبكربونات فى الفترة التالية أي فى عمر ٤٠ يوما ، وقد ظهر الاصفرار على الورقة تحت البرعم الطرفي فى حالة الري بالبيكروبونات ولم يظهر الاصفرار على غير هذه الورقة حتى نهاية التجربة أى وعمر النبات ٤٠ يوما فقط .

ب) بعد عشرين يوماً من الإنبات (الفترة الأولى) كان الفرق فى محتوى النبات من الحديد مركزاً فى الورقة العليا وورقة البرعم فقد إنخفض تركيز الحديد الكلى فيها إنخفاضاً واضحاً بينما ظلت الورقة السفلي والساق محتفظتين

بتركيز للحديد مساوى لتركيزه فى النباتات المروية بالمياه العادية ، بينما توزيع الحديد الكلى فى أجزاء النباتات جميعها إلى حديدوز وحديديك ظل مساوياً تقريبا لتوزيعه فى الأجزاء المقابلة فى النباتات غير المعاملة بالبيكربونات .

ج) توضح مقارنة محتوى الورقة السفلي بعد عشرين يوماً بنظيرتها بعد ٤٠ يوما أن كلاً من صورتىّ الحديد ح+++ و ح++ قد إنتقل جزء منهما إلى أعلى النبات ، سواء فى النباتات العادية أو المعاملة بالكربونات ، وكان الفرق هو زيادة مقدار الحديد الذي إنتقل منها إلى أعلى النبات فى الحالة الأخيرة ، والجدير بالذكر أن هذا المقدار كان نصفه من الحديدوز ونصفه من الحديديك ويستدل من ذلك على إمكان انتقال الحديديك فى النبات ولو أنه قد يستلزم ذلك تحوله إلى الحديدوز (Price, 1967) و (Bernard, 1668) .

د) بعد ٤٠ يوما كان النبات فى طور الإزهار وإنخفض محتوى الورقة العليا من الحديد حتى تستطيع أن تمد الأزهار بإحتياجاتها ، وكان معظم ما يحتويه البرعم من الحديد فى صورة الحديدوز ، وأدت المعاملة بالبيكربونات إلى نقص ما تحتويه الورقة العليا والبرعم من الحديد بصورتيه فى العمر الأول ، ٢٠ يوماً أما فى العمر الثاني فقد زادت حاجة النبات للحديد ليسد إحتياجات البراعم والأزهار ولذا زاد نقص الأجزاء أسفل البرعم من الحديد خصوصا الورقة العليا بينما ظل البرعم الطرفي محتفظا بمقدار الحديد الموجود فى نظيره بالنباتات التي لم تعامل بالبيكربونات وجدير بالذكر أن أغلبية الحديد بالبرعم كانت فى صورة الحديدوز ونسبة قليلة منه كانت فى صورة الحديديك، وكذا احتفظت الأزهار بما تحتويه من الحديدوز وكان النقص فيها منصباً على الحديديك .

من هذه الدراسة يتضح لنا نقص مقدار الحديد الذي إستطاع نبات الفول إمتصاصه عند زيادة أنيون البيكربونات فى البيئة التي ينمو بها ، وأن النبات تحت ظروف نقص الحديد يعمل على نقل ما امتصه من أجزاء النبات ليلبى حاجته للنمو، وينعكس ذلك على وجه خاص بانخفاض محتوى الورقة العليا – تحت البرعم – من الحديد وظهور أعراض الإصفرار عليها بينما تحتوى الورقة البرعمية على قدر مناسب من الحديد .

وفى دراسة تالية أوضحنا (بلبع ، كاظم) انخفاض مقدار الحديد الذي إمتصته بادرات القمح بإضافة كربونات الكلسيوم ففى حالة وجود نسبة ٥٪ من كربونات الكلسيوم كان مقدار الحديد الممتص ٠,٤٧مجم/وعاء وفى حالة نسبة ٤٥٪ من كربونات الكلسيوم انخفض الحديد الممتص إلى ٠,٢١مجم/وعاء (مع ملاحظة ثبات كمية الأرض فى كلا الوعائين) .

إختبار خصوبة الأرض فى الحديد :

لم تنجح كثير من المحاولات لتقدير الحديد الميسور للنبات ومن رأى براون وهولمز (Brown and Holmes) أن إستخلاص الأرض ببعض المواد المقيدة قد أعطى مقادير من الحديد ذات درجة ارتباط عالية مع مقادير الحديد التي امتصتها نباتات مختلفة من عدد من الأراضي ، وتحتوى الأرض الرسوبية فى دلتا النيل نحو ٠,٨٧جزء/مليون حديد ذائب فى الماء ونحو ٣,٣جزء/مليون مستخلص بمحلول خلات الأمونيوم ونحو ٦,٢٥جزء/مليون مستخلص بمحلول ٠,٠١ جزيئي من الفرسينات Na_2 EDTA ويذكر برجروبرات أن إضافة محلول ½ – ١٪ من كبريتات الحديدوز إلى الأوراق المصفرة حديثة النضج فإذا أخضر لونها فى خلال أسبوعين دل ذلك على أن إصفرارها ناتج عن نقص الحديد .

علاج الإصفرار الناتج عن نقص الحديد :

كانت أولى المحاولات هى إضافة أملاح الحديد التي تذوب فى الماء إلى الأرض ولكن ذلك لم يؤد إلى نتيجة لأن الحديد الذي يضاف إلى الأرض يتحول فيها إلى صورة مرسبة لا يستطيع النبات إمتصاصها غالباً.

والطريقة التي ينصح بها الآن هى رش أملاح الحديد – كبريتات الحديدوز – على أوراق النبات وبذا نتجنب أى تفاعلات مع الأرض .

بعد إنتاج المواد المقيدة (المخلبية) Chelating agents التي تربط العناصر بها فى صورة غير مرسبة إقترح إضافة الحديد متحداً مع بعض هذه المواد ولكن ذلك لم يأت بنتيجة طيبة فى أغلب الأحوال للأسباب الآتية :

١- تثبيت المادة المقيدة فى الأرض مما يجعل العنصر المقيد بها غير حر .
٢- فى الأراضي ذات الكلسيوم المرتفع يحل الكلسيوم محل الحديد فى المركب المقيد وينفرد الحديد فى المحلول الأرضي فيترسب على صورة غير ميسورة للنبات .

أسمدة المنجنيز :

توجد أسمدة المنجنيز قابلة للذوبان فى الماء وكذا فى صور غير قابلة للذوبان ولكل منها ذائبة أو غير ذائبة إستخدام يحقق غرضاً مختلفاً عن الآخر .

كبريتات المنجانوز :

أفضل أنواع أسمدة المنجنيز القابلة للذوبان فى الماء ويستخدم هذا الملح البنفسجي فى صورتين يحتويان مقدارين مختلفين من المنجنيز ويتوقف ذلك على

مقدار ماء التبلور فى كل منهما ويذوب الملح فى الماء مكونا محلولاً يحتوى ٣٠٪ على الأكثر (على أساس من كب أ؛) $Mn (SO_4)_2$ ويناسب الرش على الأوراق، ويمكن إستخدامه أيضاً للتسميد الأرضي غير أنه سهل التثبيت فى الأرض إذا كان رقم pH مرتفعا .

والتسميد ممكن أيضاً بالأملاح القابلة للذوبان الأخرى مثل نترات المنجانوز $Mn (NO_3)_2$ وكلوريد المنجانوز $(Mn Cl_2)$ ولو أنها لا تتميز بشيء عن الكبريتات.

معقدات المنجنيز (بالمقارنة مع معقدات الحديد) أو المنجنيز المخلوب تلعب فى الوقت الحاضر دورا تتزايد أهميته بين الأسمدة المنجنيزية .

جدول (٤): يبين أنواع الأسمدة ومحتواها من المنجنيز .

السماد	الرمز الكيميائي	المحتوى من المنجنيز ٪
كبريتات المنجنوز	$(Mn SO_4) 4H_2O$	٢٤
كبريتات المنجنيز أحادية التميوز التكافؤ	$Mn. SO_4 H_2O$	٣٢
معقد المنجنيز	Mn-EDTA	١٣
أكسيد المنجنوز (مانترا)	$Mn O_2$	٤٨
سماد المنجنيز المحبب	Jos Mn sertclozer lozer	٢٠

وتتكون أغلب أسمدة المنجنيز غير القابلة للذوبان فى الماء من أكاسيد المنجنيز $M_2O_4/Mn_2O_3/Mn O_2$ والمنجنيز المعدني مثل سماد يوست المنجنيز Jost Mn fertilizers الذي يحتوى ٥٪ زنك ونحاس إضافة للمنجنيز ومن مركبات المنجنيز الأخرى كربونات المنجنيز وفوسفات المنجنيز ويستخدم أيضا كسماد بعد معاملة خاصة ، وأسمدة المنجنيز التي لا تذوب فى الماء يمكن أن

يستخدمها النبات بعد تحركها (باختزالها فى ظروف حامضية) .

$$Mn\ O_2 + {}_4H + 2\ electrons \rightarrow Mn^{=+} + 2\ H_2O$$

أيونات عامل اختزال حامض أكسيد

وتستخدم أكاسيد المنجنيز لتسميد الأرض لزيادة الإحتياطي منه للأراضي خصوصاً الصور سهلة الحركة التي تضاف رشاً لتأثير طويل المدى إذ يمتد مفعولها مثل مانلترا Mn Maneltra .

ويوجد المنجنيز أيضا كمكون ثانوي فى فوسفات توماس (خبث المعادن) بنسبة ٢-٤٪ وفى الجير الناتج من الأفران (١-٥٪) ومخاليط المنجنيز يمكن التسميد بها كسماد مخلوط ومنفردا وكسماد متعدد العناصر فى صورة كبريتات منجانوز .

التسميد بالمنجنيز :

توجد بعض المشكلات فى التسميد بالمنجنيز مثلما هى الحال فى التسميد بالحديد لأن نقصه فى الأرض لا يرجع عادة لفقرها فيه بل لتثبيته كإحتياطي بالأرض .

ونقص المنجنيز شائع فى الأراضي المتعادلة أو القاعدية التأثير ويحدث كثيراً فى صورة واضحة حادة فى الأراضي الرملية التي أضيف إليها الجير وفى الأراضي الجيرية فى المراعى المنخفضة (مثل مرعى grey speck فى الشوفان) ويتزايد حدوثه فى حالة الإسراف فى إستخدامه وزيادة إضافة كربونات الكلسيوم التي تسبب أكسدة عالية بدلاً من إختزال المنجنيز وعلى الجانب الآخر إضافة الجير الزائد للأرض الحامضية وللتسميد أثر على بناء الأرض وهو أثر ضروري لخفض إضافات المنجنيز .

ولما كان العطش يزيد تثبيت المنجنيز فتسميد الأراضي الفقيرة يوصل إلى نتائج متوسطة فالسماد غالباً إما أن يثبت بسرعة أو يتحرك لمسافة قصيرة فالتسميد الثابت يغذى الإحتياطي وقليلاً ما يكون مؤثراً فى الأراضي الفقيرة لعدة سنوات .

وتحسين الإمداد لمنجنيز الأرض عن طريق زيادة التحميض وإستخدام الأسمدة الأرضية (باستخدام الأمبيطة) لمنع زيادة الجفاف أو إضافة المواد العضوية المتحللة والتي يؤدى تحللها إلى ظروف مؤكسدة فينفرد المنجنيز وقد يكون افضل من التسميد بالمنجنيز وهذه المعاملات وحدها تسمح بتفادي النقص البسيط غير أنه يجب أن يصحبها التسميد بالمنجنز.

والمقادير التي تستخدم لتسميد الأرض تتراوح بين ١٠ و ٣٠كجم / هكتار فى حالة وجود نقص وبالنسبة للمقادير الأصغر من ذلك التي تضاف لتحقيق زيادة مستمرة (إذا لزم ذلك) فإن أضافته رشاً قد يكفى .

أسمدة الزنك :

تلعب أسمدة الزنك التي تذوب أو التي لا تذوب فى الماء دوراً هاماً وخاصة فى المناطق الفقيرة فى الزنك .

وأبسط الصور هى كبريتات الزنك وهى سماد قابل للذوبان فى الماء ويحتوى هذا الملح ذو اللون الأبيض مقادير متفاوتة من الزنك تتوقف على مقدار ماء التبلور ، فيذوب فى الماء ليكون محلولاً يحتوى ٣٥٪ على الأكثر ($Zn\ SO_4$) ويستخدم رشاً على الأوراق لأنه يسبب تآكلها بسهولة لكونه يؤثر حامضياً .

وكبريتات الزنك القاعدية أو معقدات الزنك (المخلوبة) المقارنة بمعقدات الحديد تعتبر أفضل عند رش العنصر على الأوراق .

ومن أهم الأسمدة غير الذائبة من الزنك أكسيد الزنك Excello (وهو سماد نحاس) وذوبان أكسيد الزنك قليل فى الماء (٢مجم زنك أ Zn O) فى اللتر من الماء المحتوى على ثاني أوكسيد الكربون ك أ٢ ولذا فهو يستخدم رشاً وله تأثير طويل العمر (Maneltra Zn) .

ويحتوى سماد Excello على نسبة ٥٪ زنك ولذا فهو مزيج من سماد الزنك والنحاس ، ويوجد قليل من الزنك فى الأسمدة المعدنية الأخرى ويضاف الزنك كمخلوط إلى هذه الأسمدة فى صورة كبريتات الزنك وتحتوى القمامة ومنتجات الحمأة مقادير من الزنك ولذا يمكن إستخدامها كسماد زنكي .

التسميد بالزنك

نقص الزنك (خصوصاً فى الذرة وأشجار الفاكهة) يميز المناطق و الأراضي ذات محتوى عال من كربونات الكلسيوم والتى تجف ، على أي الأحوال فإن نقصاً طفيفاً فى الزنك يمكن أن يكون ذا أهمية فى مناخ أوروبا حيث الإنتاج العالي من الحبوب ، والزنك كعامل محدد أقل أهمية من المنجنيز والنحاس ، ويجب إضافة الزنك لتعويضه فى الأوقات الحرجة حتى يكون موجوداً فى صورة ميسورة فى الأرض فى أوقات الجفاف .

وتحسين أثر هذه الإضافات بإضافة أسمدة نيتروجين حامضية ينصح به فى الأراضي التي ينقصها الزنك ، والتسميد بالزنك بمعدل نحو ١٠٠-٤٠٠جم للهكتار/سنة . وعلى أى حال فالتوازن أقل أهمية (كما فى حالة الحديد والمنجنيز) وعلى الجانب الآخر يجب أن يؤخذ فى الإعتبار من ناحية ما قد يحدث من تسمم فى حالة إضافه كميات كبيرة .

ومعدلات إضافة الزنك للأرض حوالي ١٠-٢٠ كجم/هكتار حيث يكون النقص شديداً على أي حال فكميات أقل كثيراً تضاف للتغذية المستمرة إذا كانت

لازمة (تعادل الكمية المستنفذة) وفى حالة النقص البسيط فيكتفي بالتغير ١٠٠جم زنك /١٠كجم مسحوق) كما يمكن غمس جذور الخضر فى عجينة من أكسيد الزنك .

كما أن تسميد الأشجار مباشرة بالزنك المعدني أي ضغط مسمار من الزنك فى ساق الشجرة طريقة مستخدمة فعصارة الشجرة تحول المعدن إلى ملح ذائب (ويجب الحرص حتى لا تتسمم الشجرة) .

أسمدة النحاس :

تستخدم أسمدة النحاس فى صورة ذائبة فى الماء أو لا تذوب فيه منذ أزمان طويلة لتصحيح نقصه .

كبريتات النحاس :

أقدم أسمدة النحاس ويختلف محتواها من النحاس حسب مقدار ماء التبلور وتذوب فى الماء لتعطى محلولا يحتوى ١٧٪ على الأكثر ($Cu\ SO_4$) ويمكن استخدام كبريتات النحاس بإضافتها للأرض أو رشا على أوراق النبات وتأثيره الحامضى الجانبي يمكن أن يسبب تآكلا لأجهزة الرش فيمكن الرش بمواد أقل تأثيرا مثل (greer. Cu أو Gppe calx أو بمعقدات مخلوبة) .

وتعمل كبريتات النحاس سريعا إذا أضيفت للأرض غير أنها يصعب توزيعها لصغر الكميات المستخدمة ولذا يفضل أضافتها مخلوطة .

أسمدة النحاس :

الجدول التالى يبين أنواع أسمدة النحاس ونسبة النحاس والمغذيات الأخرى بها.

جدول (٥): أسمدة النحاس ونسبة النحاس والمغذيات الأخرى بها.

العنصر المغذى	أسم السماد	الرمز الكيماوي	نسبه النحاس ٪	نسبة المغذيات الأخرى
النحاس Cu	-كبريتات النحاس الزرقاء	Cu SO_4 $5H_2O$-	٢٥	
	-كبريتات النحاس (اخضر النحاس)	Cu SO_4 .H_2O-	٣٦	
	Excello- محبب	Cu $_2$(cl OH_3	٤٨	
	Excello 25% - محبب	Cu, Cu O-	٢٧	
	Urania (Cu fertilizer)-	Cu-Silicate	٢.٥	Zn ١٥
	Manltra Cu-	Cu, Cu O-	٥	Zn ٥
	Urania Cu ferubzer granulate maneltrec-	Cu silicoter		Co ٢.٥-٥
	Fxelo-Mg-	Cu O-	٧١	
	urania Copper Kiererite- محبب	Like Excello-	١.٧	Mg ١٦
	ntrogenmagnerion NPK fertilizor -			Zn ١
		Kieserite-	١.٧	Mg ١٦
				Zn ١
		Like urania -	N+Mg+Cu	٠.٢
		Cu SO_4 -	٠.١	
		Cu SO_4-		

التسميد بالنحاس :

مظاهر نقص النحاس مميزة للأراضي الغدقة منذ أزمان طويلة ، وفى الوقت الحاضر ينتشر نقص النحاس فى المناطق عالية الإنتاج حتى فى الأراضي المعدنية، وفى بعض الأحيان يكون محددا لمستوى الإنتاج .

ويظهر نقص النحاس فى الأراضي ذات رقم pH مرتفع وخلال فترات الجفاف ولو أن أثر إرتفاع الـ pH على نقص النحاس أقل منه فى حالة نقص المجنيز والتسميد بالنحاس يرتبط ببعض المشكلات ، فالتسميد الغزير للاستفادة منه على مدى فترة طويلة عملية ناجحة أو يصحح نقص النحاس بسهوله أكثر من تصحيح نقص المنجنيز .

وإستنزاف النحاس يبلغ نحو ٣٠ - ١٠٠ جم /هكتار/سنه ولو أن توازنه قليل الأهمية بالنسبة لنقصه وعلى الجانب الآخر يجب أخذ توازنه فى الإعتبار وبالنسبة للقيم من النحاس عند إضافة كميات زائدة منه يحدث فى إضافته لفحة النباتات أو فى صورة أسمدة عضوية فمقدار السماد الذي يضاف ليكون إحتياطي نحو ٥-١٠ كجم/هكتار لتصحيح النقص الشديد ولو أن كميات أقل كثيراً من ذلك مطلوبة للإضافات المستمرة إذا كان ذلك ضرورياً ، وتقريباً كمية تعادل ما يستنزف حتى تأمن أضرار زيادته .

وإستخدام أسمدة النحاس مثل استخدام جميع أسمدة العناصر الصغرى يكون بمعدلات منخفضة تتراوح بين ٠,٥ و ٥٪ كل سنة ويضاف رشاً على أوراق النبات .

والنحاس لا يتحرك فى الأرض ولذا يجب خلطه جيداً بالطبقة السطحية وتتخلل الصور الذائبة فى التربة أسرع خلال السنتمترات العليا بينما الصور قليلة الذوبان من الأسمدة تتخلل التربة أعمق بعد خلطها سطحيا بالأرض .

أسمدة البورون :

كان البوراكس يستخدم كسماد منذ أزمان طويلة ويعود إليه جزء من إمتياز سماد نترات الصور الشيلى الذي أستخدم لتسميد بنجر السكر فقد كان السماد مختلطاً إختلاطاً سطحياً بالبوراكس (٠,٥ - ٠,١) والبوراكس ملح من أملاح البورون التي تذوب فى الماء وهو أبيض اللون ويمكن إضافته منفرداً إلى الأرض أو يرش على الأوراق ، وبالنسبة لتوزيعه الجيد فهو يستخدم بعد خلطه مع أسمدة أخرى مثل الفوسفات كأسمدة مركبة ويذوب البوراكس فى الماء مكوناً محلولا يحتوى ٢,٦٪ على الأكثر ناتجا عن ص٢ ب أ٤ ($Na_2 B_4 O_7$) .

وحامض البوريك مسحوق أبيض بللورى يستخدم أيضاً كسماد بورون يضاف رشاً على أوراق النبات ويفيد لكونه شديد الذوبان كمحلول حتى تركيز ٥٪ وعلى الجانب الآخر حامض البوريك سام نسبياً (والجرعة القليلة منه للإنسان حوالي ٨ جم) ويمكن إستخدامه كإضافات فى المحاليل المغذية .

وأسمدة البورون التي لا تذوب أو قليلة الذوبان فى الماء التي يمكن تحريكها فى الأرض أيضاً ذات أهمية لأن إضافتها لا خطر منها من ناحية تسميمها للنباتات التي تحتاج إلى مقادير صغيرة من البورون ولو أنها قليلة ضعيفة التأثير فى بدايتها والمواد المستخدمة خصوصاً فى الولايات المتحدة الأمريكية هى معادن البورون مثل Colemanite والسلت سليكات البورون المفتتة (زجاج مكسر دقيقا يحتوى البورون) وللكولمانايت دور كمؤثر طويل المدى Slow-acting ولا يحرق الأوراق .

والأسمدة العضوية المحتوية على البورون (١٠٠جزء/مليون) مثل القمامة والكميوزت المحتوية على رماد كثير يعتبر أيضاً مصدراً للتسميد بالبورون ولو أن استخدامها يعتبر مخاطرة بزيادة الإضافة من البورون .

التسميد بالبورون :

يحدث نقص البورون بشكل حاد خلال الفترات الجافة فى الأراضي الخفيفة القوام ذات رقم pH مرتفع ، نتيجة إضافة كربونات الكلسيوم ولا نعرف كثيراً عن النقص المتأخر في حالة الإنتاج العالي ، على أي حال قد يكون للبورون دور كعامل محدد فى حالة الإنتاج العالي من ألـ rape . ومشكلة التسميد بالبورون الرئيسية هى الاحتياجات المختلفة للحاصلات فبعض الحاصلات ذات الاحتياج العالي منه يتبعها فى الدورة الزراعية حاصلات تحتاج إلى مقادير صغيرة منه كما أن الأخيرة قد تكون ذات حساسية عالية للزيادة من البورون .

والمجموعات الآتية من الحاصلات ذات إحتياجات مختلفة :

- نباتات تحتاج إلى معدلات عالية من البورون مثل البنجر واللفت والقرنبيط والـ Rape والبقول .
- نباتات تحتاج إلى كميات تقل ٦-٨ مرات عن السابقة مثل الحبوب والنباتات النجيلية .

وبشكل عام فإضافات زائدة بأسمدة بورون تذوب فى الماء تسبب أضراراً للنباتات المسمدة بها بمقادير كبيرة منه ، مثل بنجر السكر وقد تسبب أيضاً تسمماً للقمح والشعير فى العام التالي فالتسميد بالبورون يجعل الأرض قادرة على مد النباتات بمقادير كبيرة منه بل لتحسين إمداد النبات بحاجته منه .

ويستنفذ البورون بمعدل ٥٠ جم/ هـ/سنة فى حالة النباتات ذات الإحتياجات المنخفضة منه وبمعدل ٥٠٠ جم /هـ/سنة فى حالة النباتات ذات الإحتياجات العالية منه ويمكن القول أن النباتات ذات الاحتياجات العالية من البورون هى التي تسمد به عند الحاجة إليه بمعدلات ٢ - ٣ كجم/هـ من البورون ومعدل ٤ مجم أو أكثر تعتبر مخاطرة بالنسبة للمحصول التالي خصوصا فى الأراضي الحامضية وعلى العكس من العناصر الصغرى الأخرى فالإضافات المستمرة فى حدود المقدار المستنذف .

ومعدل إستخدام أسمدة البورون تختلف بين ٢ و ٢,٤٪ وإضافات البورون لأسمدة أخرى مثل الفوسفات والأسمدة المركبة لا أهمية لها بالرغم من أن الأسمدة الذائبة فى الماء تسمح بتأثير مؤكد .

وأسمدة البورون الذائب تتحول فى الأرض إلى صور من البورون الموجود بالأرض (بورات الكلسيوم) بسرعة مختلفة ويسرع فى حالة الظروف القاعدية

وهى تتحول إلى ثابتة/مثبته جزئيا والتحول فى الصورة المثبتة هو سبب أن التسمم لا ينتشر كثيراً وهذا أيضاً يفسر لماذا يبطء إستخدامه فى الأراضي الفقيرة فيصبح إعادة التسميد ضرورياً وهو يستخدم أيضاً رشاً على الأوراق .

أسمدة الموليبدنيوم :

تضاف أسمدة الموليبدنيوم بكميات صغيرة فقط ولو أنها تؤدى دوراً هاماً تحت ظروف معينة للإنتاج .

جدول (٦): أنواع أسمدة الموليبدنيوم ونسبة ماتحتويه منه

السماد	الرمز الكيميائي	نسبة مو ٪
موليبدات الصوديوم	$Na_2MoO_4 . 2H_2O$	٤٠
موليبدات الأمونيوم	$(NH_4)_6 Mo_2 O_{24} . 4H_2O$	٥٤
ثالث أكسيد الموليبدنيوم	MoO_3	٦٦
موليبدات الكلسيوم	$CaMoO_4$	٤٨

والأسمدة الأكثر أهمية هى موليبدات الصوديوم وموليبدات الأمونيوم التي تحتوى على الموليبدنيوم فى صورة قابلة للإستفادة مباشرة وهى تلائم الإستخدام بإضافتها للأرض أو برشها على أوراق النبات أو فى معاملة البذور مع مواد لاصقة .

والكميات التي تحتاج النباتات إليها منه صغيرة عندما تضاف للأرض ولذا تخلط مع أسمدة أخرى ليمكن توزيعه توزيعاً جيداً ، ولذا فالموليبدنيوم تضاف مع السوبرفوسفات .

وأسمدة الموليبدنيوم الذائبة فى الماء قد تكون مركبات موليبدنيوم قابلة للتحول إلى موليبدات ذائبة مثل موليبدات الكلسيوم أو أكسيد الموليبدنيوم وهذه الأسمدة تؤثر ببطء ولكنها حتى الوقت الحاضر لا أهمية لها .

التسميد بالموليبدنيوم :

الفقر فى الموليبدنيوم مـن خصـائص الأراضـي الحامضيـة الغنيـة فـى الحديد والتى تسمد النباتات فيهـا بـالنترات وذات سـعة منخفضـة لإمتصـاص الموليبدنيـوم ويعتبر القرنبيط حساسا للموليبدنيوم ونقصه يعتبر مؤقتاً فى أطـوار حرجـة ويمكـن تجنبها بالإضافة الصحيحة إلى البذور أو النباتات الصغيرة (الشتلات) فـى المراقد وإستنفاد الموليبدنيوم ضئيل من ٥ – ٢٠ جم/هـ/سنة ، ومقدار السماد الذى يضاف حوالي ٠,٥ كجم /هـ عندما يكون النقص ضئيلاً ويجب مضاعفة هذه الكميـة فـى المواقع شديدة النقص والتي تثبت الموليبدنيوم بشـدة (٢ كجم/هـ) وتسـميد المشـتل (فى حالة القرنبيط) يحتاج إلى ٠,٥ جم Mo /١م٢ من المؤقت ٢,١جم لكل م٣ من أرض المشتل ليمد النباتات بكميات كافية فى أول حياتها .

والنقص الضئيل فى الحبوب فـى المنـاطق الاستوائية يمكن تصحيحـه بنـقـع الحبوب لمدة ٨ ساعات فى محلول ٠,٥٪ موليبدات صوديوم كما يمكن رشه علـى الأوراق ويمكن تصحيح النقص أيضـاً بوسـائل غير مباشـرة وذلـك بتحسـين يسـر الموليبدنيـوم الأرضـي بإضافـة كربونـات الكلسـيوم أو بـالصرف الجيد أو بعزيـق الأرض لتهويتها فمركبات الموليبدنيوم يتحسن يسرها فى ظروف الأكسدة العالية .

إختبار محتوى الأراضي من العناصر الصغرى الميسورة للنبات * :

أحد أهداف تقدير محتوى الأراضي من الصور الميسورة للنبات من العنـاصر الصغرى هو معرفة الأراضي التي تحتوى مقادير كافية من العنصـر المختبر فـى صورة ميسـورة للنبات ، وأن الأرض المختـبرة يمكنـهـا – أو لا يمكنـهـا أن تمـد

---

* يمكن الاطلاع على مزيد من البيانات عن هذا الموضـوع فى كتابنا " خصـوبة الأراضي والتسميد " الناشر دار المطبوعات الجديدة – الطبعة الثالثة أو فى كتابنا الأسمدة والتسميد–الناشر منشأة المعارف.

النبات النامي فيها بمقدار كاف من العناصر الصغرى وينعكس ذلك على الحيوانات التي تتغذى على النباتات كما يمكن من هذا التقدير معرفة إحتمال إستجابة النبات لإضافة العنصر المختبر .

ويرى براى Bray أن الإختبار الجيد للأرض يجب أن يحقق :

أ) أن المحلول المستخلص يجب أن يستخلص كل أو نسبة من الصورة أو الصور الميسورة من العنصر من الأراض مختلفة الخواص .

ب) يجب قياس المقدار من العنصر الذي تم إستخلاصه بدقة وسرعة .

ج) أن المقدار المستخلص يجب أن يرتبط إرتباطاً موجباً معنوياً مع نمو النبات وإستجابته لإضافات من هذا العنصر ، ويسر العناصر الصغرى فى الأراضي المختلفة مرتبط بمقادير الصور المختلفة من العنصر فى الأراضي المختلفة والتي تكون فى حالة إتزان مع المقدار الموجود فى محلول الأراضي وبمعدل يحدده محتوى هذا المحلول الأرضي ، ونموذجياً فإختبار الأرض يقيس محتوى الجزء الصلب من الأرض الذي يحكم يسر العناصر الصغرى ويوضح أيضاً سرعة تحول الصورة الصلبة إلى المحلول .

طرق إستخلاص الحديد الميسور فى الأرض :

تستخدم عدة طرق لتقويم الحديد الميسور للنبات فى الأراضي مثل محلول خلات الأمونيوم الأساسي ومحلول EDTA وغيرها من المستخلصات . قام أولسن وكارلسون (Olson and Carlson, 1950) بدراسة إحدى الطرق المستخدمة فقاما بإستخلاص الحديد بواسطة محلول أساسي من خلات الأمونيوم ذى pH ٤,٨ .

وقام برادلى وسمينل (١٩٦٥) باستخدام خلات الأمونيوم لإستخلاص الحديد وقارنا النتيجة بالاستخلاص بمحلول EDDHA و EDTA وحامض كبريتيك

وبنتائج نمو الأزاليا والتوت البرى قد إتضح أن الحديد المستخلص بواسطة $EDDHA = Na_2C_2\ H_3O_2$ مرتبط بالنمو غير أنه إتضح أن لرقم pH أهمية يجب عدم إغفالها .

وأستخدم (Johnson & Young, 1968) محلول ۰,۰۰۱ أساسي EDDHA في محلول ۰,۱ أساسى من نترات الصوديوم ووجدا أن الطريقة يمكن أن تصلح بالنسبة للأراضي الحامضية أو الجيرية لتقدير الحديد الميسور .

وأستخدم (Lindsy & Norvell, 1969) مخلوطاً من DTPA ۰,۰۰٥ أساسي وكلوريد كلسيوم ۰,۰۱ جزئ و ۰,۱ جزئ ترای ایثانول أمين Triethanol amine مع ضبط رقم pH عند ۷,۳ وأتضح أن الطريقة تصلح لتعريف نقص الحديد فى ۷۷ عينة أرض وأن المدى الحرج كان من ۲,٥-٤,٥ جزء/مليون من الحديد ويتضح مما سبق أن عدداً من المستخلصات على الأقل الخلات و EDDHA و DTPA قد أوضحت أنها تفيد فى تقويم نقص الحديد .

طرق إستخلاص المنجنيز الميسور فى الأرض :

يرى آدامز (Adams, 1965) أن المنجنيز المدمص (المتبادل) قد يعتبر أفضل تقويم مباشر للمنجنيز الميسور فى الأرض فى رقم pH مرتفع بينما المنجنيز الذائب فى الماء قد يكون الأفضل فى حالة الأراضي ذات pH منخفض .

وأستخدم أندرسون وبوزويل (Anderson & Boswell) المنجنيز الذائب في الماء فى دراسة لهما على القطن وقد وجدا أن المقدار المستخلص بهذه الطريقة يرتبط عكسيا مع الاستجابة لإضافات المنجنيز فإرتفع الإنتاج مع إنخفاض المنجنيز عن ۲,۳ جزء/مليون وكانت أعلى زيادة فوق هذا مع نقص المنجنيز عن ۱,۰جزء/مليون .

ووجد جاهانشول (١٩٦٢) أن المنجنيز سهل الإختزال easily reducible يرتبط مع المحصول الناتج أفضل من المستخلص بنترات المغنيسيوم ولاحظ باحثون آخرون العكس فقد وجد Rich أن المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم مرتبط مع المنجنيز فى ورق الفول السوداني افضل من المستخلص بطريقة المنجنيز سهل الإختزال وكذا وجد (Browman *et al*., 1969) أن الإستخلاص بخلات الأمونيوم مع أخذ الـ pH فى الإعتبار طريقة أفضل من الإستخلاص بالهيدروكوينون .

وأستخدم (Hoff and Medersk, 1958) فوسفات الأمونيوم ٣ أساسى و ٠,١ أساسى حامض فوسفوريك ووجد أن فوسفات الأمونيوم أفضل قليلاً مع مستوى حرج لكل من المحلولين ٢٠جزء/مليون وقد وضح أن الإستخلاص بحامض الفوسفوريك ٠,١ أساسى أستخلص نحو ٢/١ فقط مما أستخلص بأى من حامض كبريتيك ٠,١ أساسى أو حامض نتريك ٠,١ أساسى .

ووجد (Parloor *et al*., 1970) أنه باستخدام أحد أصناف الفول Navy bean أن المستوى الحرج هو ١٥ جزء/مليون منجنيز عند إستخلاص الأرض بحامض فوسفوريك ١ أساسى .

وأنتهوا إلى أن المنجنيز المستخلص بحامض الفوسفوريك كان أفضل من المنجنيز سهل الإختزال بالنسبة للمنجنيز الذي إمتصه محصول ألـ oats فى أرض معدنية وبأخذ رقم pH فى الإعتبار كانت طريقة الإستخلاص بواسطة خلات الأمونيوم أفضل المستخلصات تبعها الإستخلاص بحامض الفوسفوريك ثم EDTA.

طرق إستخلاص الزنك الميسور فى الأرضي :

أستخدمت عدة مستخلصات لإستخلاص الزنك الميسور فى الأراضي منها :

١- حامض كلوردريك ٠,١ أساسى (Tucker and Kurtz, 1955) .
٢- خلات أمونيوم ١ أساسى عند pH ٧ (Ranadive *et al*., 1964) .
٣- EDTA ٠,٠٢ جزئ (Viro, 1955) .
٤- Dithizone (Shaw and Dean, 1952) .

وأوضحت دراسات ميانثا (Mithyantha *et al*., 1971) أن الدايثزونل Dithizonl أعطى نتائج لإستخلاص الزنك ذات إرتباط عالى مع الزنك الذي إمتصتة بادرات السورجم. ومدى إستخلاص الزنك باستخدام الدايثزونل كان ١,٨-٤,٧ جزء/مليون وأن الزنك المستخلص بواسطة محلول جزئ من بيروفوسفات الصوديوم ومحلول ٠,٠٢ جزئ EDTA كان مرتبطاً إرتباطاً موجباً معنوياً مع إمتصاص الزنك بالبادرات .

وأستخلص حامض كلوردريك ٠,١ أساسى كمية أكبر من الزنك غير أنها لم ترتبط مع إمتصاص البادرات . ويستخلص خلات الأمونيوم كمية صغيرة فقط من الزنك ولم يكن المقدار المستخلص بها مرتبطاً بامتصاص البادرات .

العوامل التي تؤثر على يسر بعض العناصر الصغرى للنباتات فى الأرض :

أوضحت دراسات متعددة فى مختلف المراكز البحثية أن يسر العناصر الصغرى خصوصاً التي يحتاج إليها النبات حتى يتم دورة حياته يتأثر بعدد من العوامل منها :

١- الأملاح . ٢- كربونات الكلسيوم . ٣- المادة العضوية .
٤- الفوسفات . ٥- مستوى الرطوبة الأرضية .

من الدراسات التي أجريت فى مصر لتوضيح أثر هذه العوامل على يسر بعض العناصر الصغرى (الحديد والزنك والمنجنيز) الدراسة التي أجريناها (بلبع

والخميسى ١٩٧٧)* مستخدمين عدة عينات من الأراضي مختلفة الخواص .

أخذت العينات من الطبقة السطحية (صفر - ٣٠ كم) من كفر الدوار وزراعة القاهرة وشمال التحرير (النوبارية) وكانت بعض العينات من حقول مزروعة بالذرة وأخرى بالطماطم أو القطن وأخرى من أرض بدون زراعة .

جففت العينات فى الهواء وطحنت ونخلت خلال منخل ٢مم ووصفت من الناحيتين الكيميائية والفيزيائية وقدرت فيها الصور المختلفة للحديد والمنجنيز والزنك باستخدام ألـ Atomic absorption وعوملت هذه العينات كما يلى :

١- **كلوريد الصوديوم (ص كل Na Cl)** : أضيف المحلول إلى عينات الأرض بالمقادير الآتية : ٢٥ و ٥٠ و ١٠٠ ملليمكافى/١٠٠جم أرض .

٢- **كلوريد الكلسيوم (كا كل٢ $Ca\ Cl_2$)** : أضيف بنفس المقادير الموضحة فى كلوريد الصوديوم .

٣- **كبريتات الصوديوم (ص٢ كب أ٤ $Na_2\ SO_4$)** : أضيف المحلول بنفس المقادير الموضحة فى ص كل .

٤- **كربونات الصوديوم (ص٢ ك أ٣ $Na_2\ CO_2$)** : أضيف بالمقادير الآتية ٦ و ٩ ملليمكافئ/١٠٠جم ارض .

٥- **فوسفات الكلسيوم [$Ca\ (H_2\ PO_4)_2$ - H_2O]** : أضيف بالمقادير الآتية ٠,٦ و ١,٢ و ١,٨ مجم فو (أ)/١٠٠جم ارض .

٦- **فوسفات بوتاسيوم ($KH_2\ PO_4$)** : أضيف المحلول كمصدر للفوسفور (أ) لكل عينة بالمقادير ٠,٦ و ١,٢ و ١,٨ مجم أ لكل ١٠٠جم أرض .

---

* الخميسى محمد رجب (١٩٧٧) - رسالة ماجيستير بإشراف أ.د. عبد المنعم بلبع - كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية .

"A studiy of the effect rsome factors on the soil available forms of inon manganese and zinc."

٧- **المـادة العضويـة :** أستخدم تبن البرسيم كمصدر للمادة العضويــة فجففت النباتات على درجة ٧٠°م فى الفرن لمدة ٢٤ ساعة ثم طحنت ونخلت فى منخل ١مم من الحديد غير القابل للصدأ وأضيفت المادة العضوية بالمعدلات الآتية ١٪ و ٢,٥٪ و ٥٪ ثم رطبت عينة الأرض بالماء المقطر حتى السعة الحقلية لكل عينة ثم جففت لمدة ٢١ يوما على درجة ٣٠±١°م وأحتفظت العينة برطوبتها عند السعة الحقلية بإعادة ترطيبها يوميا مع الخلط .

٨- **الترطيب حتى السعة التشبعية :** رطبت العينة بالماء المقطر حتى نسبة السعة التشبعية ثم جففت ٢١ يوما فى مجفف على درجة ٣٠±١°م مع الترطيب يوميا للحفاظ على نسبة الرطوبة .

٩- **كربونات الكلسيوم ($Ca\ CO_3$) :** أضيفت للعينات رقم ١ و ٢ و ٣ و ٤ فقط بالمعدلات الآتية ٥ و ١٠ و ٢٠ و ٤٠ مجم / ١٠٠جم أرض وخلطت جيداً ثم رطبت بالماء المقطر حتى السعة الحقلية لكل عينة ورطبت يوميا مع الخلط.

١٠- **كبريتات الحديدوز ($Fe\ SO_4 . 7H_2O$) :** أضيف المحلول للعينات كمصدر للحديد Fe بالمقادير الآتية ١٠ و ٢٠ و ٣٠مجم لكل ١٠٠جم أرض .

١١- **كبريتات المنجنيز ($Mn\ SO_4\ H_2O$) :** أضيف المحلول لعينات الأرض كمصدر للمنجنيز بالمقادير الآتية ١٠ و ٢٠ و ٣٠ مجم /١٠٠جم أرض .

١٢- **كبريتات الزنك ($Zn\ SO_4\ .\ 7H_2O$) :** أضيف المحلول كمصدر للزنك بالمقادير الآتية ٠,٥ و ١,٠ و ١,٥ مجم /١٠٠جم أرض ورطبت جميع المعاملات بالماء المقطر حتى السعة الحقلية تقريبا ثم جففت بالمجفف لمدة أسبوع على درجة حرارة الغرفة (٢٠±١°م) وأجريت كل معاملة مزدوجة مع الترطيب اليومي والخلط لتوفير التهوية .

وقدر رقم pH فى معلق ١:٥ لكل معاملة قبل وبعد التحضين عوملت العينة رقم ٧ بإضافات حامض كلوردريك HCl لإذابة كربونات الكلسيوم الأرضية للتعرف إلى أثر التحميض على الصور المستخلصة من العناصر الثلاثة ح ، من ، زنك وأستخدمت محاليل نقية من كربونات الحديد وكبريتات المنجنيز وكبريتات الزنك تحتوى ٠,٦ ملليمكافئ Fe أو Mn أو ٠,٣٨ ملليمكافئ زنك وأضيف إليها محاليل كربونات صوديوم أو فوسفات كلسيوم لمعرفة أثر كل منهما على ذوبان الحديد والمنجنيز والزنك .

أستخلص من العينات بالماء (العناصر الذائبة فى الماء) + الصور المتبادلة بخلات الأمونيوم ذى pH ٧ فى حالة الحديد والمنجنيز وpH ٤,٦ فى حالة الزنك وأستخدم محلول خلات الأمونيوم المتعادل pH ٧ المحتوى على ٢جم من هيدروكرينون لكل لتر من الحديد أو المنجنيز و ٠,٠٢٥ جزى من Na_2 EDTA (pH ٥) وكانت النسبة بين مقدار الأرض إلى المحلول المستخلص ١٠:١ وهى الطريقة التي إقترحها شيرمان وزملاؤه (١٩٤٢) بينما أستخدام Na_2 EDTA بالنسبة للمنجنيز التي أقترحها (Hammer & Berger, 1960) .

أقترح إستخلاص الصورة الذائبة + المتبادلة وسهل الإختزال (Sideris and Kraus) وأقترح (Olson and Carlson, 1950) ثم (Thorne and Wallace, 1944) و (Asami & Kumade, 1959) .

وأقترح إستخلاص الذائب فى الماء + المتبادل بالماء Na_2 EDTA (Lymon and Dean, 1942) و (Viro, 1955) .

وقدرت الصور المختلفة من الحديد والمنجنيز والزنك باستخدام جهاز Atomic absorption.

ويجب أن نشير إلى أن تأثير محاليل الأملاح يحدث نتيجة :

أ) أثر رقم pH الخاص بالمحلول والرقم الحامضى يزيد الذوبان والقاعدي يرسب العنصر .

ب) التبادل الكاتيونى بين الكاتيون المضاف والعنصر المراد تقديره .

ج) تأثير المحلول على حالة الإذابة أو الترسيب فمحاليل الكلوريد عامل إذابة لمركبات العنصر بينما مجاليل الكربونات (وإلى حد ما الكبريتات) عامل ترسيب .

هذا بالإضافة إلى عامل تكون المعقدات الذائبة مع EDTA وإستخلاص الصور سهلة الإختزال من الحديد وهى عادة أكثر من المستخلص بمحلول خلات الأمونيوم كما أن الحديد المستخلص بواسطة EDTA أكبر من صور الحديد الأخرى .

والحديد الذي يرتبط بالمادة العضوية يمكن أن يكون معقدا مع EDTA عند pH ٥ فهذا المستوى من الحموضة يساعد على تحرير الحديد المعقد فالحديد المستخلص يتراوح من ١٠١٠٥ و ١٤٦٧ ميكرو جرام/جم من الأرض الرسوبية أو ١٥ ميكرو جرام /جم فى الأرض الجيرية .

التأثير المتبادل للحديد والمنجنيز والزنك

تأثير كبريتات الزنك وكبريتات المنجنيز على حديد الأرض :

إتضح من الدراسة التي قمنا بها أن :

إضافة كبريتات الزنك تقلل تركيز الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم والحديد سهل الإختزال وزاد الحديد المستخلص بواسطة Na_2 EDTA وكان معامل الإرتباط بين الزنك المضاف (كبريتات الزنك) وصور الحديد المستخلص المشار إليها – ٠,٩١ و – ٠,٩٥ و + ٠,٨٦ على التوالي بالنسبة للأرض

الرسوبية بينما فى الأرض الجيرية كان معامل الارتباط -٠,٨٧ و - ٠,٦٩ و + ٠,٩٧ على التوالي ونقص صور الحديد قد يعزى إلى تفاعل الزنك والحديد فى الأرض والتفاعل الذي يؤدى إلى نقص الحديد المستخلص بواسطة خلات الأمونيوم والحديد سهل الاختزال غير واضح .أما زيادة الحديد بواسطة EDTA مع زيادة كبريتات الزنك فقد تكون نتيجة حلول الزنك محل الحديد المرتبط بالمادة العضوية وبالتالي اصبح الحديد أكثر قابلية للإرتباط مع EDTA .

وقد نتج إتجاه مماثل عندما أضيفت كبريتات المنجنيز إلى الأرض الرسوبية وهو أكثر وضوحاً فى حالة الحديد المستخلص بواسطة EDTA والحديد سهل الإختزال فالصورة الأولى قد زادت بينما الأخيرة قد نقصت بإضافات كبريتات المنجنيز .

ولم يتضح هذا الاتجاه بالنسبة لمقدار الحديد المستخلص بواسطة خلات الأمونيوم وفى حالة الأرض الجيرية نقصت جميع صور الحديد المستخلصة بإضافات كبريتات المنجنيز .

ملخص دراسات عن العناصر الصغرى فى بعض الأراضى المصرية * :

أوضح عبد الجواد فى مقاله عن العناصر الصغرى فى محافظة الفيوم النقاط الآتية :

١- الأراضى الرسوبية وهى أما ثقيلة أو خفيفة القوام غير ملحية أو متأثرة بالأملاح أو صودية أو النوعين معاً.

٢- الأراضى التى تحتوى على تكوينات جيرية تحتوى على نسبة عالية من كربونات الكلسيوم .

* محمود عبد الجواد محمد فى "ندوة أ.د.محمد بكر أحمد" عن العناصر المغذية الصغرى فى إطار التسميد المتكامل.

٣- الأراضى التى تحتوى على تكوينات رملية وهى أما فقيرة فى محتواها من كربونات الكلسيوم (تحتوى نحو ١٪ كا ك أ٣) أو أراضى تحتوى على نسب عالية من كربونات الكلسيوم .

٤- الأراضى المحتوية على تكوينات بحيرية وهى أما أراض بحيرية أو أراض رسوبية بحيرية أو أراضى بحيرية صحراوية .

٥- أراض تحتوى على تكوينات جبسية .

٦- تكوينات طفلية .

وتأثرت إنتاجية أراضى الفيوم بعوامل أدت إلى إنخفاض إنتاجيتها :

أ) إرتفاع منسوب مياه بحيرة قارون الذى بدأ وضوحه فى عام ١٩٥٤ ثم عام ١٩٦٨ ولم يتوقف ذلك بعد إنشاء مفيض منخفض وادى الريان عام ١٩٧٣ مما أدى إلى طغيان مياه البحيرة الملحية على الأراضى الزراعية المجاورة وذلك فى شمالي المنخفض وقد قدرت مساحة تلك الأراضى بنحو عشرة آلاف فدان .

ب) إرتفاع منسوب الماء تحت السطحي فى العديد من مناطق المحافظة مما أدى إلى انخفاض إنتاجية الأرض الزراعية وسوء خواصها وجعل بعض المناطق غير صالحة للأغراض السكنية .

ثم أورد عبد الجواد بيانا باتجاهات ونتائج البحوث التى أجريت على الأراضى المصرية فى مجال المغذيات الصغرى .

أكدت نتائج معظم البحوث والدراسات التى شملت تحليل آلاف من عينات الأراضى وأنسجة النبات ما يلي :

- أراضى وادى النيل والدلتا فى أغلب المحافظات التى كانت تحتوى من عناصر المغذيات الصغرى الميسورة للنبات قد بدأت تعانى نقصا فى قدرتها على

إمداد الحاصلات بما تحتاجه منها فى السنوات الأخيرة وذلك لعدم الإضافة السنوية والزراعة الكثيفة مع الإسراف فى ماء الري وعدم الاهتمام بإضافة الأسمدة العضوية .

- بالنسبة لقاعدية الأراضى المصرية بشكل عام مما يؤدى إلى تحول هذه العناصر إلى صور غير ميسورة للنبات .
- التوسع الزراعي فى المناطق الصحراوية المجاورة للدلتا والوادى وهى مناطق غنية بكربونات الكلسيوم فهذه المناطق تعانى نقص العناصر المغذية الصغرى.

وأشار عبد الجواد إلى أنه من البحوث التطبيقية التى أجريت لدراسة تأثير الرش بمركبات من العناصر المغذية الصغرى أن الدراسات فى محافظة الفيوم قد أوضحت أن طريقة داى أيثيلين تراى أمين تينا اسيتك أسيد (DTPA) طريقة مناسبة وتصلح لإستخلاص وتقويم حالة عناصر الحديد والمنجنيز والزنك والنحاس فى أراضى الفيوم وقد أمكن تحديد حالة كل عنصر فى أراضى المحافظة كما يلي:

- الأراضى الرسوبية ومعظمها أراض دقيقة القوام أمكن الاستنتاج من مستوى عنصر الزنك فى جميع المواقع التى درست فى مراكز المحافظة الخمسة أن هذا العنصر يتواجد فى جميع المواقع بمقادير أقل من الحد الكافي للنبات .
- تبين وجود عنصر النحاس بمستوى أقل من الحد الكافي للنبات فى نحو نصف العينات المحتجزة (٥١٪) موزعة على مراكز المحافظة بالرغم من جوده بتركيزات ميسرة عالية فى جميع الأراضى .
- أتضح أن ٢٥٪ من الأراضى الرسوبية التى شملتها الدراسة أن المنجنيز والحديد يتركزان فى أراضى مركز طامية ولو أن أراضى المنطقة تعتبر ناقصة فى محتواها من المنجنيز الميسور للنبات ، وأشار عبد الجواد إلى أن نتائج دراسات الجهاز التنفيذى لمشروعات تحسين الأراضى بأن محتوى

أراضـى الأرز بالمحافظـة تحتـوى تركـيزات بيـن المتوسـطة والجيـدة مـن المنجنيز بعكس الحديد فقد أوضحت الدراسات نقصـه فـى ٨٪ مـن الأراضـى الرسوبية .

- أتضـح لعبـد الجـواد أن الزنـك ينقـص فـى الأراضــى الرمليـة بصفـة عامـة ومستوى الحديد فى هذه الأراضى بين النقص والكفاية .

أما فى التربة الجيرية فنقص الحديد هو الغـالب وفـى الأراضـى الجيريـة الملحية كانت تركيزات الحديد الميسور عالية وينصح بتقديره بعد غسـيل هـذه الأراضى من أملاحها.

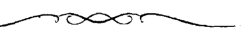
- أتضح أن إحتياجات المحاصيل من هـذه العنـاصر تختلـف مـن محصـول إلـى آخر فأشجار الكمثرى تظهر عليها أعراض نقص الحديـد أكثر مـن العنـاصر الأخرى فى جميع أنواع الأراضى أما الموالح فتظهـر أعـراض نقـص الزنـك فى معظم الحالات أكثر من أعراض نقص الحديد والمنجنيز .

وأشـار عبـد الجـواد إلـى دراسـات مشـتركة مـع جامعـة أبرديـن Aberdeen بالمملكة المتحدة بأن هذه الدراسات قد اهتمـت بتحديـد محتـوى كـل مـن التكوينـات والمجموعات المختلفة من حبيبات التربة ومكوناتها فى محاولة لتحديـد توزيـع كـل عنصر فى مجاميع وتكوينات التربة المختلفة فى أراضـى الفيوم وكذا لتعديل بعـض طرق فصل الصور المختلفة لكل عنصر من العناصر الأربعة وقد أتضح من هـذه الدراسة المشتركة الآتي :

- يجب إجراء المزيد من الدراسات لمتابعة مستوى عنصر الكدميوم فى الأرض ومياه الرى فى المحافظة إذ أكدت الدراسات احتواء الأراضى والنباتات على قيم عالية ٢,١٦مجم/كجم بالمقارنة مع الأرقام العالمية (٠,٥مجـم/كجـم تربـة) كمـا أن نبـات الشـعير يحتـوى مـن الكدميـوم وخاصـة النـامي فـى الأراضــى البحيرية والأراضى الرسوبية على تركيزات عالية أيضا .

- أتضح أن للمادة العضوية أهمية كبيرة كمصدر لجميع عناصر المغذيات الكاتيونية وخاصة النحاس والحديد والمنجنيز .
- أوضح أن الطفلة المأخوذة من منطقة كوم أوشيم وخاصة من الطبقة السطحية كانت تحتوى تركيزات عالية جداً من الزنك الكلى والميسور فكان متوسط محتواها من الزنك ٤,٥٩مجم/كجم تربة وهو أكبر من ستة أضعاف ما وجد بالأراضى النهرية الرسوبية مما يشير إلى زيادة الزنك وينصح باستخدام هذه الطفلة لمعالجة نقص الزنك فى بعض الأراضى . وقد ظهرت أعراض نقصه على نباتات الشعير إذ إحتوت على تركيزات شديدة الإنخفاض منه بالمقارنة مع الحد الحرج لهذا العنصر فى الشعير .
- أقترح تعديل طريقة استخلاص الجزء من عناصر المغذيات الصغرى الكاتيونية المرتبطة بكربونات الكلسيوم حتى تناسب الأراضى الجيرية التى تحتوى ٣٢٪ كا ك أ٣ إذ كانت الطريقة الموصى بها (Tessier, 1969) تعتمد على الإستخلاص بمحلول خلات الصوديوم مع ضبط الـ pH عند ٥ مع رج التربة لمدة خمسة ساعات ويؤخذ على هذه الطريقة بالنسبة لأراضى مصر أن الكلسيوم يزداد ذوبانه من الكالسايت والدولومايت فتتفاعل مع أنيون الخلات وتكون خلات كلسيوم مما يقلل ذوبان كربونات الكلسيوم كما أنها ترفع رقم pH عن ٥ مما يؤدى إلى بطء وتوقف التفاعل مع الكربونات وبالتالي يزداد الزمن اللازم للوصول إلى حالة الأتزان .
- تحتوى أراضى الفيوم على تركيزات من النحاس الميسر أعلى بكثير من القيم المسموح بوجودها عالميا وكذا إحتواء الشعير النامي فى طمية والجعافرة على تركيزات تفوق أو تصل إلى الحد المسموح به داخل أنسجة النبات .

الباب الثالث



العناصر الثقيلة وتلوث البيئة

◊ الرصاص ملوث أساسى

◊ التلوث بالكادميوم

◊ التلوث بالسيلينيوم

الباب الثالث

العناصر الثقيلة وتلوث البيئة

تنتشر مركبات العناصر فى البيئة كمعادن بالأراضي والبحيرات والأنهار والبحار والمحيطات ورواسبها وهى تتواجد كنتيجة لعمليات طبيعية أو نتيجة للنشاط البشرى .

وهى عموماً تتواجد بتركيزات صغيرة وغالبا فى صورة خاملة وتُعرف العناصر الشحيحة أو الدقيقة أو الصغرى بأنها العناصر التي تتواجد بتركيزات تقل عن ٤٠٠جزء/مليون وهى فى نفس الوقت مغذيات ضرورية لكثير من الأحياء وتكُون قسماً من جزيئات مجموعة كبيرة من الأنزيمات كما أنها فى المعادن الطبيعية فهذه العناصر تتواجد فى صور غير قابلة للذوبان لا تضر أياً من الأحياء فإن نواتجها الذائبة فى الماء عاده سامة وبعضها شديد السمية .

والعناصر التي تكون مركبات سامة توصف عادة بأنها عناصر ثقيلة (Cook, 1976) فالعنصر الثقيل هو العنصر ذو كثافة تزيد عن ٥ ، وهذا التعريف يمكن أن يشمل الحديد وهو عنصر لا يوصف بأنه سام كما أن هذا التعريف يخرج عنصر البريليوم ذو الكثافة ١,٨٣ بينما أوكسيده كمسحوق شديد السمية ويمنع إلتئام الجروح كما أن العمل فى الصناعات المتصلة به وصناعة سبائكه قد يؤدى إلى أمراض صدرية وما يسمى بمرض البريليوز bryliosis و مرض مستعصى لا يصيب العاملين فى صناعته فقط بل السكان الذين يقطنون فى جوار هذه المصانع المعرضين للهواء الملوث بالبريلوم وفى نفس الوقت زادت إستخدامات البريليوم زيادة كبيرة فى العصر الحالي وخصوصا فى صناعات

الطاقة النووية وتُعتبر صناعاته خطراً على الصحة فى المناطق المجاورة بها ويستلزم أن يحتاط من أوكل إليهم مراقبتها وينتج عنها سرطان الرئة والعظام فى حيوانات المعامل .

يبرز الرصاص والزئبق فى مقدمة العناصر الثقيلة التي تلوث البيئة وتحظى بموقع المقدمة فى النظم العالمية لرصد البيئة وكذا العناصر المشعة مثل سترونثيوم ٩٠ فتلوث البيئة الناتج عن التفجيرات الذرية فى الجو سبب كثيراً من المخاوف فى السنوات التي تلت الحرب العالمية الثانية .

ويتساقط السترونثيوم المشع على الأرض مع المطر وتأكل الأبقار المراعى التي تساقط عليها وينتج أخطاره من حقيقة تشابهه من النواحي الكيميائية مع الكلسيوم فيمتص فى الجسم ويساهم فى تكوين العظام وبالنسبة إلى أن نصف عمره ٢٨سنه فإن إشعاعه يعتبر خطراً هاماً ، على أى حال فالتفجيرات النووية قد قلت كثيراً فى السنوات الأخيرة وأنخفض بالتالي تلوث البيئة به ، وقد أوضح مجلس البحوث الزراعية سنة ١٩٧٦ أن تلوث البيئة بالسترونثيوم ٩٠ قد أصبح عام ١٩٧٤ نحو ١/٥ ما كان عليه فى السنوات السابقة .

وتساقط العناصر المشعة من الجو نتيجة التفجيرات النووية والذي يمكن أن يتراكم فى الأرض له أهمية بيئية تشمل عنصر السيزيوم ١٣٧ واليود ١٣١ والبلديوم ١٤٠ واللانتانوم ١٤٠ والروثينيوم ١٠٦ والسيريوم ١٤٤ .

ومن بين العناصر المشعة تم تعريف الكوريوم Curium والاميريسوم americium على أنها ضارة بالبيئة .

وللحيوانات البحرية قدرة على تجميع العناصر الثقيلة ومنها النظائر المشعة وقد نشر أن إستهلاك القواقع البحرية ضار لوجود الزنك ٦٥ فى أجسامها كما أن

الأسماك مثل التونـة يمكنهـا أن تجمـع الحديـد النظـير ٥٥ إلـى حـد أن الإسـتهلاك الزائد منه يمكن أن يزيد إشعاع الدم . وتزايد إستخدام الطاقة النووية فـى محطـات توليد الطاقة يعتبر مصدراً للإشعاع جدير بالإهتمام ، وأهم نواتج الإنشطار النووي لليورانيوم ٢٣٥ هو البلوتونيوم الذي يعتبر من أشد المـواد السـامة المعروفـة ولـه نصف عمر طويل جدا ولذا فإشعاعه يظل ملوثا لآلاف السنين .

وهو ينتج بكميات صغيرة كناتج ثانوي لوقود اليورانيوم فى المفاعلات الذريـة العاملة فى بريطانيا وفى المفاعلات سريعة التوالد التي سـوف تسـتخدم فـى تحـول نسبة عالية من اليورانيوم إلى بلوتونيوم ثم يستخدم الأخير كوقود للمفاعل .

ويمكـن للبلوتونيـوم أن ينتـج إيروسـول الـذي إذا إنطلـق إلـى الجـو يمكــن أن نستنشقه ويدخل الرئتين ويستقر فيهما مسببا سرطان الرئة وتهدد هذه المخاطر مـن يعملون فى إنتاج الطاقة النووية بصفة خاصة ، ولو أن الحاجة إلى نقل البلوتونيـوم من محطة للطاقة إلى أخـرى قد يعتبر مخـاطرة شـديدة للسكان إذا حدثت حادثـة خلال النقل والأضرار الصحية الناتجة عن التعرض لمخاطر البلوتونيـوم ، ويجـب أن تتخذ أشد الإحتياطات لتجنبها وتقدير هذه المخاطر لا يزال أمراً غير متفق عليه فأحد الآراء يقول أن الجزيئات التي تدخل الرئة تعرض الأغشية التي أستقرت فيها لجرعة من الإشعاع أكثر كثيراً من تلك التي تعتبر متوسطة لكل الرئة غير أن هذا مقبول لدى بعض المتحفظين ولو أنـه قد أتضـح مـن تجـارب علـى الحيوانـات أن البلوتونيوم يمكن أن يتركز بكميات كبيرة فى الحيوانات المنوية غير الناضجة أكثر من أى غشاء آخر وبذا يمثل خطراً وراثيـاً شديداً ناتجـاً عن طفرات الخلايا ، ولـو أن الدراسات الحديثة تشير إلى أن عينات من الماء والمواد الحية تم تجميعهـا مـن المـاء الـذي تلـوث بشـدة بـالبلوتونيوم مـن atolls-Eniwetok-Bikini أوضحـت إشـعاعـاً يـزيـد ١٠٠ مـرة عـن المـواد المشعة الطبيعية مثل البلوتونيوم ٢١٠ عن

البلوتونيوم ٢٣٩-٢٤٠ الناتج من المعاملات الإشعاعية ومخاطر المواقع المخصصة للتخلص من النفايات المشعة من محطات الطاقة النووية ، أوضحها ما لوحظ أن صرف الروثونيوم ١٠٦ ruthenium 106 ذو تصنف عمر (١ سنة) فى البحر عند وندسكيل Windscale in Coimbria (UK) بعد التخلص منه فى عمليات معاملة اليورانيوم بنواتج إنشطار اليورانيوم لوحظ أن أحد أعشاب البحر تمتص الرويدنيوم من البحر. ويستخدم نفس عشب البحر فى جنوب ويلز So. Wales ويتبع أحد أصناف الطعام المميز laver bread ويوجد كثيرون يستهلكون هذا الخبز المتميز فى So. Wales حتى أن الطلب عليه قد فاق غيره من الأغذية المحلية . وبالتالي فكميات من عشب البحر قد صُدرت من مواقع متغيرة منها وندسيكل Windscale ولو أن مستوى الإشعاع منخفض حتى أنه قد يكون خطراً على ما يتناوله الفرد من هذا الخبز ، وهذا يعتبر مثلاً للأخطار غير المرئية التي قد تنتج عن التخلص من النفايات المشعة وبصفة عامة فأخطار المواد المشعة على الصحة أصبحت الآن واضحة ومفهومة ونظم رصدها ومراقبتها والسيطرة عليها أصبحت ممكنة وتعتبر من أكثر الملوثات أماناً .

العناصر الثقيلة غير المشعة :

العناصر الثقيلة غير المشعة واسعة الإنتشار فى البيئة وعادة فى تركيزات ضئيلة جداً ولو أن بعض التركيزات العالية قد تتواجد فى بعض المواقع وخاصة فى جوار المصانع حيث تنتج هذه العناصر أو بعض منتجاتها ، ويوضح الجدول الآتى مستوى إنتاج هذه العناصر .

وتوجد معظم هذه العناصر فى مخلفات المنتجات ومياه الصرف وكذا كجزيئات صغيرة فى الجو فى جوار هذه المصانع ، وبتطاير هذه الجزيئات فى

الجو تسقط على الأرض أو الماء وعادة قرب مصدرها ولو أنها فى بعض الأحيان بعد أن يكون قد تم نقلها مسافات ذات أهمية بالرياح والتيارات الجوية ، وأغلب ماء صرف الصناعة يجد طريقه جزئياً خلال الصرف الصحي إلى الأنهار والينابيع ونهائياً إلى البحر وفى طريقها قد تترسب فى بعض الرواسب أو المياه الجوفية أو المحيطات فقد إتضح على سبيل المثال (Cook, 1976) أن قاع بعض فيوردات الترويج يحتوى تركيزات هامة من الفضة والباريوم والبزموت والكدميوم والنحاس والرصاص والانتيمون والصفيح والزنك وكان تركيز الزنك والرصاص نحو ١٠٪ بالوزن فى بعض الرواسب وتركيز العناصر فى الرواسب فى القاع يتناقص بالإتجاه جنوباً وشمالاً من منطقة تجاور مصدر مخلفات صناعية .

جدول (٧): يوضح مستوى إنتاج العناصر الثقيلة

العنصر	الإنتاج العالمي ١٦٦٩ ألف طن
الزئبق	٩,٥
الكادميوم	٣,٢
الزرنيخ	٢٩
الزنك	٥,١
الكروم	١,٨
النحاس	٥,٨
الفناديوم	٩,٥

المصدر : (Cook, 1976) .

وفى دراسة أخرى عن تلوث البحار بالعناصر الثقيلة أتضح أنه يوجد من هذه الدراسات الكثير ، أوضح باحثون فى عام (١٩٧٢) أنهم قاموا بفحص توزيع

العناصر الثقيلة فى المياه الشاطئية المجاورة للشاطئ الجنوبى لقناه بريستول فى المملكة المتحدة (UK) وقد وضح أن هذه المياه تحتوى مقادير عالية غير عادية من الزنك والكدميوم والرصاص وقد إنتقل التلوث إلى أعشاب البحر والحيوانات البحرية التى تعيش فى هذا الشاطئ وقد وجدت فى بعض الأحيان تركيزات عالية وهذه الأحياء خصوصاً فى dogwhell وقد وجدت أعلى التركيزات فى الماء أو فى الأحياء قرب أفريمارت Avrmarth وقد تناقصت بانتظام بالإتجاه نحو البحر المفتوح ، وقد لوحظ أن التلوث قد وصل إلى ميناء هارتلافر Hartlavar أى نحو ٩٠ ميلاً تقريباً وقد لوحظت تركيزات عالية مماثلة أوضحها مجموعة أخرى من الباحثين .

وقد أصبحت أغلب الدول الصناعية متنبهة للحاجة إلى حماية البيئة من هذا النوع من التلوث وأتخذت خطوات سواء بالقوانين للرقابة على الصرف الصناعي لمنع تلوث الأنهار والينابيع بالكيماويات بما فى ذلك العناصر الثقيلة التي قد تتلف البيئة والأحياء وقد تضر أيضاً بصحة البشر ففي المملكة المتحدة على سبيل المثال صدرت التشريعات وأمتدت إلى قانون التلوث عام ١٩٧٤ وهذه تشكل حماية شاملة وسوف تطبق على فترات عندما يمكن تدبير الإعتمادات المالية وقد عقدت معاهدات لحماية المياه المشتركة مع أكثر من دولة .

وقد نتج عن ذلك أن صرف مخلفات الصناعة فى الأنهار والينابيع قد إنخفض كثيراً ويمكن أن يقال أن أي أخطار من التسمم محدودة حول المصنع أو المناطق المجاورة له مباشرة ولو أن الحالة ليست بهذا الشكل تماماً . وقد أصبح معروفاً الآن أن بعض الكائنات الصغرى ذات قدرة على إمتصاص العناصر الثقيلة والملوثات الأخرى من الماء الذي تعيش فيه وقد أتضح عام ١٩٧٢ أن الصرف من العمليات المعدنية على جانبي سفيرن Severn قد أدت إلى تركيز الكادميوم

والزنك فى Shell Fish حتى أصبح تركيزها أعلى ٥٠٠ مرة من الموجود طبيعيا ويذكر بعض الباحثين أن القواقع يمكنها أن تركز هذه العناصر (الكادميوم والزنك) أكثر من ١٠٠ ألف مرة والزنك والكدميوم وبعض العناصر الأخرى مثل الزئبق والرصاص تتواجد طبيعيا فى مياه البحار قادرة على تركيز العناصر من البيئة التي تعيش فيها ويصدق ذلك على قواقع divalvemollusco ولا تعرف أثر هذه المستويات العالية على الحيوانات البحرية التي تتغذى على الكائنات الدنيا، وكذا ما هو أثر هذه الملوثات التي فى رواسب المحيطات على البلانكتونات فى المياه المجاورة وثمة العديد من التساؤلات المماثلة التي تشغل الباحثين فى الأحياء البحرية .

والتلوث بالعناصر الثقيلة فى الأرض يمكن أن يتسبب فى تدخلات فى حياة النبات ، ليس بالأثر المباشر على النباتات مثل التدخل فى العمليات الطبيعية فى تحلل الحيوانات والمواد النباتية فالتحول إلى نترات يتوقف وبذا فإن النيتروجين الميسور للنبات يتأخر وقد أتضح أن التلوث بالعناصر الثقيلة وعلى الأقل بالنحاس يعتبر عاملاً محدداً لمعدل معدنه النيتروجين فى الغابات الحامضية ومقادير قليلة من الملوث كافية لخفض الإمداد بالنيتروجين الميسور للنبات وتركيزات من الزنك والنحاس يقل ثلاث مرات عن التركيز الأساسي background العادي التى كانت كافية لحدوث خفض ذى أهمية فى تحول نترات النيتروجين فى إنحلال المادة العضوية.

تعيش دودة الأرض فى تلاصق تام مع الأرض وتعتبر دليلاً حساساً على تلوث الارض ، ويمكنها أن تمتص العناصر مثل الرصاص والنيكل والزنك والكدميوم وكذا (DDT) من المخلفات التي تلوث الأنسجة من الطرق المجاورة ، وإتضح أن تركيز العناصر فى الأرض وفى الديدان يتناقص بزيادة المسافة من

الطريق ومن دراسات لبعض الباحثين الأمريكيين على ديدان الأرض فى عمق البوصة العليا من سطح الأرض قرب طريق high way كان أعلى تركيز للرصاص نحو ٣٣٠جزء/مليون فى الأنسجة المجففة للدودة وهو ما يزيد ٢٠مرة عما يوجد فى الديدان فى الأرض غير الملوثة فى محمية للأحياء البرية ، وهذا المستوى من التلوث يمكن أن يؤدى إلى تراكم العنصر فى الطيور والثدييات الصغيرة التي تتغذى على الديدان ويتصاعد الرصاص والنيكل فى عوادم السيارات ويعتقد أن الكدميوم والزنك نتج من احتكاك العجلات مع الطريق .

وقد أعدت خرائط توضح الفروق بين مناطق التساقط الجوى من العناصر الثقيلة فى اسكاندينافيا من إستخدام الحقيقة أن العناصر تدمص بواسطة ألـ mosses وهذا الإدمصاص بالموس وهو بدون جذور حقيقية يشكل أساس طريقة حساسة للتحليل فمن العناصر التي درست فى اسكاندينافيا الرصاص والكادميوم والزئبق والكروم والنحاس والنيكل والزنك والحديد ، وقدرت أقل الكميات المسجلة فى شمال النرويج وأعلى الكميات فى المناطق الأكثر تصنيفاً فى الجنوب غرب السويد وأبعد المناطق جنوباً فى النرويج كان أعلى الفروق من المناطق الأخرى بالنسبة للرصاص والكادميوم .

وقد أوضح الباحثون الكثيرون أن إنطلاق أكسيد الزرنيخوز arsinsols فى الجو فى مناطق خامات بيرايت الزرنيخ arseno pyrite خلال عمليات إستخراج الذهب وما يتلوها من ترسيب فى الأرض يؤدى إلى إبطاء نمو أشجار wlate pruce فالزرنيخ هو السلاح التقليدي للتسمم العادى خصوصاً فى الرمليات الخالية فهو تراكمي يمنع تكون Scephyahy فى الأنزيمات .

ويعتقد أيضاً أنه المسئول عن حالات سرطان الجلد فى الإنسان ، والشائع فى البيئة أنه يتواجد عادة بتركيزات صغيرة ولذا فهو لا يعتبر ملوثاً للبيئة إلا فى حالات محدودة .

والتلوث بالعناصر الثقيلة يرتكز فى العناصر الثلاثة وهى الكادميوم والرصاص والزئبق .

الرصاص ملوث أساسى

الرصــاص :

يرى أوبيرونيتا (١٩٧٧) أن الرصاص موجود فى جميع صخور القشرة الأرضية بالمقادير الآتية :

١- البازلت والجابرو – ٨ جزء/مليون .

٢- الصخور الحامضية مثل الجرانيت والرايولايت – ٢٠جزء/مليون .

٣- الصخور المتوسطة مثل الدايورايت والانديزايت – والصخور المتحولة مثل الشيت وبعض الصخور الرسوبية مثل الطين ١٥-٢٠جزء/مليون .

ويحتوى اللايمستون والصخر الرملى Sandstone نحو ٧-١٠ جزء/مليون ومتوسط تركيز الرصاص فى المحتوى الأرضي lithosphere نحو ١٦ جزء/ مليون (Twehian andWedepoh, 1979) .

وتركيز الرصاص فى الأرض كثيراً ما يكون أعلى منه فى الصخور التي نتجت الأراضي منها فالتركيز الذي وجد فى بعض أنواع Types من الأراضي كان ١٢-٢٥ جزء/مليون (Aabert & Pinta, 1977) ووجد الرشيدي وزملاءه أن الرصاص الكلى فى ٧١ عينة من الأراضى ترواح بين ٢٥ و ١٠٠جزء/مليون فى ١٤ عينة من الأراضي القاعدية فى دلتا النيل ووجد عبد الشكور (١٩٨٢) أن متوسط تركيز الرصاص فى الأراضي المزروعة فى مصر السفلي بعيدا عن مصادر التلوث كان بين ٩-٢١جزء/مليون بمتوسط قدرة ١٤,٩ جزء/مليون وفى أراضي منطقة بهتيم وجد عبد الحليم (١٩٨٤) أن تركيز الرصاص كان

١٥مجم/كجم بينما كان فى مستطرد ٢٠,٠٦ - ٦٤,٠٣ جزء/مليون ووجد بغدادى وسيبولا Sippola (1984) أن الرصاص الكلى فى أراضى مصر الرسوبية كان ١٢,٨ جزء/مليون ووجد السكرى (١٩٨٥) أن الرصاص الكلى فى أراضى مختارة من الإسماعيلية وسيناء كان ٢٠ - ٢٦٠جزء/مليون وزادت على هذه القيم فى أراضى من القنطرة وسانت كاترين .

الأراضي الملوثة :

وجد (Singer and Hanson, 1969) أن الأراضي المجاورة للطرق السريعة فى منسوتا (USA) كان بها تراكمات من الرصاص من ١٢٨-٧٠٠جزء/مليون وأرجعا تركيز الرصاص إلى حركة السيارات على الطرق السريعة .

ووجد (Negatoma and Surts, 1979) أن متوسط المحتوى من الرصاص فى أراضى الرماد البركاني فى شرفات النهر فى ناجا زاكى كان ١٣,٢جزء/مليون، وأشار (Nalovic and Penta, 1979) أن مجموع الرصاص في الأراضي الحمراء Ferralletic و Ferruginous الإستوائية والأراضي البنية كانت ٤,٤ - ٧,٤ و ١٩ - ١٣٢ و ٩,٥ - ٢٨ جزء/مليون على التوالي .

ووجد (Mills Zwarich, 1975) أن محتوى الرصاص بالمناطق الريفية فى Winnpo, بكندا ومانيتوبا كانت بين ٧ - ٢٣جزء/مليون على التوالي .

ووجد (Wilkins, 1978) أن الطبقة السطحية من الأرض تحتوى ١-٣٥ جزء/مليون ومتوسط ٣٩ جزء/مليون بينما متوسط الطبقة تحت السطحية صفر - ١٧٢ جزء/مليون ومتوسط ٢٢جزء/مليون .

ويرى Milberg وزمـلاؤه أن تراكمـات الرصـاص فـى الأرض علـى قطـاع الولايات الوسطى من الشمال إلى الجنوب على طول طريق رقم ٩٥ عنـد بلتسفيل - ميريلاند (USA) تمت رقابته على طول العام مـن ١٩٧١-١٩٧٧ ووجـدوا أن تزايد إستخدام البنزين المحتوى على رصاص وأن نحو ٩٥ - ٩٨٪ وجد فى مدى ٨ - ٢٥ م من الطريق السريع ، ففي هذه المنطقة كان معدل تراكم الرصاص مـن ٠,٨٥ - ٠,١٦ ميكروجرام /جم أرض لكـل ١٠[٦] مليـون السـيارة التـى تسـتخدم الوقـود (المرصـص) ومعدل التراكم علـى بعـد ٨ م مـن الطريـق السـريع كـان ١,٠٤ ± ٠,٢٦ ميكـرو جـرام رصـاص لكـل مليـون سيارة غربـي أو فـى مهـب الرياح و ٢,٠٦ ± ٠,٧٤ ميكروجرام حيث الرياح وأوضح أجراوال وزمـلاؤه أن الرصـاص المنبعث كان أعلى على الجانبين فـى الأرض والنبـات المواجـه لحركـة المرور فى يارادا بالهند وتراكمـات هامـة فـى الأرض والنباتـات قد وجـدت علـى مسافة ١٠م من حركة المرور .

وقـد وجـد يسـرى والشـريف (١٩٧٧) والسـكرى (١٩٧١) أن الرصـاص بالأرض قد تراوح بين ٥٨ - ١٩٠ جزء/مليون وقـد وجـدت الكميـات العاليـة فـى الأرض المجاورة لطريق القاهرة - الإسكندرية السريع وأنخفضت هذه التركـيزات بزيادة البعد عن الطريق ، وأوضح المـلا (Molla, 1980) أن الرصـاص الكلـى إختلـف فـى طبقـات الأرض السـطحية مــن ٦٦,٠ - ١٨٩,٨ و ٤٩,٥ - ١١٣ و ٤٢٣ - ٥٧,٨ جـزء/مليـون فـى حـالات حركـة المـرور الشـديدة والمتوسـطة والمنخفضة على التوالي .

كما ذكر (Cook, 1970) أن الرصاص كان دائماً ومازال عاملاً أساسـياً فـى البيئة وهو موجود بصفة عامة مع الإنسـان فى غذائه - بكميات ضـئيلة - ويذكـر

أن إحتياطي الأرض من الرصاص القابل للإستخدام يقدر بمائة مليون طن ، ومن خلال تجوية رواسب هذا العنصر والذي يوجد أساسيا فى صورة كبريتور أو جالينا ، ومن خلال إنبعاثه من البراكين الثائرة يقدر أن نحو ٢١٠ ألف طن من الرصاص يتم إنطلاقها سنوياً فى البيئة وبذا فقبل أن يقوم الإنسان باستخراج الرصاص منذ قرون عديدة سابقة كان الرصاص موجوداً فى الأرض والأنهار والبحيرات والمحيطات وفى الهواء كنتيجة لهذه العمليات الطبيعية . وعلى مر السنوات كان الرصاص ومركباته مستخدماً فى مختلف الأغراض مثل الأوعية واللحام والبطاريات الكهربائية والأصباغ والبويات وفى العصر الحالي يستخدم كإضافة مضادة للدق فى البترول anti Knock وتبلغ إستخداماته بالعالم لهذه الأغراض نحو ٤ ملاين طن يتم تدوير قسم كبير منها ليستخدم مرة أخرى ويحدث إنتشاره فى البيئة من عدة طرق منها الأبخرة والمساحيق المنبعثة من المصانع. ومن صرف مخلفات الصناعات ومن إحتراق الفحم والبترول والصرف الصحي ومن أهمها عوادم السيارات ، ومن النباتات من الأرض وبالتالي إلى الحيوانات التي تتغذى عليها ومن أعمال الطلاء فى المباني ومن البشر مما يستخدم من أدوات .

ولما كان الرصاص شديد السمية فليس عجيباً أنه يوجد العديد من حوادث التسمم به وبمركباته وقد مات بعض الناس وسبب للبعض الآخر أمراضاً حادة وآخرون تعرضوا لمستويات منخفضة من الرصاص على مدى وقت طويل أدى إلى أمراض مزمنة ولحسن الحظ فالكثير من ذلك يعتبر أحداثاً تاريخية الآن فالأخطار أصبحت معروفة وتتخذ إحتياطات شديدة حتى تكون محكومة حتى يمكن تفادى الأخطار على الحياة وللسيطرة على مستوى التعرض للرصاص الذى يتعرض له مجموعات من السكان وكمثال لما حدث فى المملكة المتحدة عام

(١٩٧٣) أنه وضع نظام للحفاظ على الحياة بواسطة مفتشى المصانع وممثلين للعمال فى الصناعات التى تستخدم الرصاص ويوضح النظام مجموعات من التحوطات التي تحمى حياة جميع العاملين وقد حدث تقدم كبير فقد سجل التفتيش وجود ٧٢ حالة تسمم بالرصاص بين العمال الصناعيين فى عام (١٩٧٥) مقابل ١٠٥٨ عام (١٩٠٠) ومن هذه أل ٧٢ حالة كانت ٦ حالات تعتبر شديدة و ٧ متوسطة .

وآخر تسجيل لحوادث الوفاة في المصانع من الرصاص كانت فى عام (١٩٥٦) وفى عام (١٩٠٠) كان عدد الوفيات ٣٥ لأن عمال الصناعة معرضون للرصاص سواء مسحوقه أو أبخرته بما فى ذلك العاملين فى إستخراجه من خاماته أو من يستخلصونه من القمامة من الذين يعملون فى مختلف الصناعات التي تستخدم الرصاص مثل صناعه البطاريات والسيارات والسيراميك والزجاج والطلاء وإضافات البترول وصناعة السفن .

وحدث فى السنوات الأخيرة فى المملكة المتحدة حادثان أساسين فى صناعات الرصاص أثارا الإنتباه العام فأحدهما قرب بريستول شملت مصنعاً لصهر الرصاص والزنك أدى إلى توقف عدد كبير من العمال نتيجة لإرتفاع ضغط الدم الناتج عن قلق العمال وقد قامت إتحاداتهم بإحداث تغيرات وتحسينات للسيطرة على أبخرة حرق الرصاص وفى نفس الوقت عينت الحكومة لجنة لتقصى الحقائق فى الحالات التي أدت إلى التسمم بالرصاص ، وسجلت إداره التعيين بالمصنع أنه منذ إعادة إفتتاح المصنع فى إبريل عام ١٩٧٢ حتى نهاية العام لم تحدث حادثة تسمم بالرصاص فى المصنع .

والحدث الآخر الذي أثار الرأي العام هو الإهتمام بوجود تلوث شديد بالرصاص قرب مصنع لتنقية الرصاص فى لندن ، فى منطقة سكنية ففحصت

الأمهات وأطفالهن صحياً فى المنطقة وإتضح وجود إرتفاع فى محتوى الدم من الرصاص بين العائلات المقيمة بجوار المصانع وأجريت دراسات أيضاً عن تركيز الرصاص فى الجو قرب المصانع والرصاص فى الأتربة المجاورة للمصانع ، وقد شملت هذه الدراسات النواحي المحيطة بمصانع الرصاص فى جهات أخرى من بريطانيا ، وقد وضح أن زيادات من الرصاص قد وصلت إلى العائلات فى جوار صناعات الرصاص عن طرق مختلفة منها التراب الذي تحمله الرياح والمساحيق الدقيقة التي تخرجها المصانع حتى بعد ترشيحها والرصاص الذي تحمله ملابس وأحذية العمال ، وفى حالات الأطفال الذين وجد إرتفاع الرصاص فى ملابسهم وجدت علاقة بين إرتفاع الرصاص والمسافة بين مساكنهم وبين المصانع ، وبالنسبة لأطفال المدارس لم توجد علاقة بين إرتفاع الرصاص والمسافة للمصانع ولا مع مستوى الذكاء أو سلوك الأطفال فى المدارس ونتيجة لهذه الدراسات أتخذت إحتياطات لمنع التلوث لخفض التعرض للرصاص وخطر إختلاط السكان وعائلات العمال .

يستطرد Cook فيذكر " ورغم أن التسمم بالرصاص معروف منذ نحو ٢٠٠٠سنة فهو مرض خداع يصعب تشخيصه ومن الممكن أن يكون حاداً أو مزمنا " ، فالتسمم المزمن بالرصاص فى الأطفال يعتبر سبباً لتلف المخ والعجز العقلي ومشاكل صعبة فى السلوك وكان سائداً بصفة خاصة بين أطفال الأحياء الفقيرة فى المدن مثل بالتيمور Baltimor والأطفال فى المساكن ذات الطلاء من الرصاص يمضغون طلاء اللعب التي كانت سبباً هاماً للتسمم الحاد والمزمن بالرصاص فى الأطفال وقد ذكر أن أقل من ١٠٠ طفل دخلوا المستشفى فى ويلز بإنجلترا كل عام للشك فى تسممهم بالرصاص ولو أنه قد يوجد حالات أخرى لم تسجل ومن المستحيل أن توضع تشريعات لكل الاحتمالات ففي تقرير حديث أن

ثلاثة من الباحثين فى مدينة داخلية أعطوا حقيبة من الحلوى للأطفال ثم قدروا الأتربة التي ترسبت على الحلوى من أصابع الأطفال وقد وجدوا أن مستوى الرصاص على كل قطعة حلوى مقدار هام حتى أن قطعتين منها فقط قد تحملت ما يعتبر المقدار الأعلى المسموح به في اليوم وبتحليل للتراب على المنطقة إتضح أن تركيز الرصاص ٩٧٠جزء/مليون مقارناً بـ ٨٥ جزء/مليون فى المناطق المجاورة وبالنسبة للرصاص وقابليته للتشكل بالطرق اللين أستخدم الرصاص منذ أجيال قديمة فى صناعات متعددة ومن رأى البعض أن سقوط الحضارة الرومانية يرجع إلى الحقيقة بأن أغنياء هذا المجتمع كانوا يستخدمون أوعية ومواسير من الرصاص للشرب والطهى والرصاص الذي إستهلكوه كان سبباً فى عقمهم وإجهاض نسائهم وإرتفاع نسبة وفيات الأطفال والقصور العقلي المستديم، وحديثاً كان الملك لويس فيليب الفرنسي الذي لجأ من فرنسا هو وعائلته في عصر الملكة فيكتوريا وسكن فى القصر الملكي فى كليرمونت Claremont قد مرض وسجل أن سكان Claremont كانوا جميعاً يعانون من نوعين مرضيين ثم مرضوا مرضاً حاداً وأوضح تحليل الماء الذى يشربونه أنه يحتوى رصاصاً ذائباً ، وحتى اليوم توجد أخطار مماثلة ولو أنها بصورة أقل وتكثر فى المساكن القديمة ذات السباكة من الرصاص .

ورغم أن جميع الجسم يحتوى بعض الرصاص فإن ٩٠٪ منه يتواجد فى الهيكل العصبي ويحتوى الدم نحو ٤٠ ميكروجرام منه في كل ١٠٠ جم من الدم وهذه النسبة تعتبر زائدة وسكان المدن تحتوى دمائهم نسباً أعلى من الرصاص من سكان الريف وأكثر الناس تحتوى دماؤهم من ١٠ - ٣٠ ميكروجرام/ ١٠٠جم من الدم بمتوسط ٢٣ ميكروجرام فى سكان المملكة المتحدة وهو يختلف قليلاً بالنسبة لسكان المناطق الخالية مثل سكان الجبال فى غينيا الجديدة .

وأعراض التسمم بالرصاص هى ٨٠ ميكروجرام/١٠٠جم دم غير توقف الأنزيمات الذي يمكن أن يحدث فى مستويات أقل وشرب الماء من مصادر لا تسبب نسبة من الرصاص فالماء فى المصادر الصناعية يحتوى ١٠-١ميكروجرام/لتر ماء ، وهو رقم أقل كثيراً من الحد المفروض لمحتوى ماء الشرب وهو ٠,٠١ - ٠,١ جم مقارنا بالمتوسط العام من جميع المصادر حيث أن المصدر الرئيسي للإنسان من الرصاص هو طعامه وأوضحت دراسات حديثة أن ٢/٣ (ثلثي) المقدار الممتص يومياً يؤخذ من الطعام وحتى فى المناطق السكنية التي تنتشر فيها عوادم السيارات فإنه يساهم بمقدار قليل نسبياً مما يتناوله الإنسان من الرصاص .

وأوضح باترسون ومنير (Patterson and Mineer, 1973) أن تركيز الرصاص فى ماء مخلفات صناعة البطاريات وأنابيب صمامات التليفزيون ومركب تترا إثيل الرصاص Tetra ethyl lead تراوحت بين ٥ و ٤٨ و ٤٠٠ و ٢٦-١٤٥مجم رصاص فى dm^{-3} على التوالي ووجد (Smith *et al.*, 1975) أن مصنعاً لصهر الزنك والرصاص فى إستراليا يصرف فى مصرف Cockle نحو ١١ كجم رصاص فى اليوم .

وأوضح (Prater, 1975) أن مصانع الصلب تصرف ٣١٠ كجم رصاص فى اليوم سنة ١٩٧٢ ووجد لاشين وزملاؤه أن تركيزات عالية من الرصاص موجودة فى ماء مخلفات مصنع سماد أبو زعبل وأنها تتراوح بين ١٦,٢ و ٦٠٠ ميكروجرام فى اللتر ووجد شلبى (١٩٨٥) أن تركيزات الرصاص وماء مخلفات شركة مصر للرايون بكفر الدوار تتراوح بين ١٤٢ - ١٦٠ ميكروجرام فى اللتر بمتوسط نحو ١٥٣ ميكروجرام من الرصاص فى اللتر .

الرصاص فى الصرف الصحي :

قدر (Helsel, 1977) وزملاؤه أن مساهمة الفرد يومياً من الرصـاص فى ماء الصرف الصحي الثانوي فى منحدر مائى Watershed فى فرجينيا (USA) كان ٠,٠٠٢٦ جم ووجد Thorell أرقام مماثلة فى ماء صرف أوكسفورد من الرصاص من كل فرد يومياً فى معمل معاملة مياه الصرف الصحي تخدم مليون شخص فى السويد نحو ٠,٠١ جم وتعنى هذه الأرقام صرف مقدار من الرصـاص نحو ١٠٠ كجم يومياً من معامل تنقية ماء الصرف الصحي التي تخدم نحو ١٠ملايين شخص ، وفى حالة تقويم ماء الصرف الصحي يجب أن نتذكر أن الحمأة التي تفصل خلال المعاملة تحتوى مقادير كبيرة من الرصاص .

الرصاص فى المياه الجوفية وماء الصرف :

يترشح الماء بصفة مستمرة خلال الأرض حتى الماء الجوفي حيث يتدفق كمياه جوفية وقد لوحظ أن الرصاص لا يتحرك فى الطبقات السطحية وبالتالي قليل منه يحمل إلى المياه الجوفية وقد وجد Lovering تركيزات قليلة بشكل عام من الرصاص يمكن قياسها فى المياه الجوفية وأغلب المياه كانت تحتوى تركيزات أقل من ٠,٠١ مجم/ الديسمتر المكعب ووجد أندرسون أن متوسط تركيز الرصاص فى ٣٨ عينة من ماء الصرف فى أراضى السويد الزراعية كان ٠,٢٢ ميكروجرام فى اللتر .

والرصاص معدن ضئيل التركيز فى الأراضي والصخور إذ يتواجد بتركيز يقل عن ٠,١٪ بالوزن ويبلغ نصف قطره الأيونى ١٠$^{-١٢}$م ويحل محل البوتاسيوم ذي نصف القطر ١٣٣ × ١٠$^{-١٢}$م فى طبقات السليكات وبالتالي يوجد زيادة فى تركيزه بشكل عام فى الصخور النارية القاعدية عن الصخور الحامضية ولو أنه

ذو خاصية كالكوفيليه بالنسبة للكبريت مما يؤدى إلى تركيزه فى الصخور الكبريتية والمعدن الذي يعتبر مادة خام له هو الجالينا (كبريتور الرصاص) .

وتتفق المراجع بصفة عامة أن الرصاص يتواجد فى صخور القشرة الأرضية بتركيزات حوالي ١٦ ميكروجرام/جرام وقد قدر Nriagu متوسط محتوى صخر الجابرو من الرصاص فوجد أنه ٢٢٧ ميكروجرام/جرام ، وتوضح هذه الأرقام إتجاه تركيز الرصاص نحو الإرتفاع بزيادة محتوى الأرض من السليكا .

ولو أن نحو ٩٥٪ من صخور القشرة الأرضية من الصخور النارية فإن الصخور الرسوبية تنتشر فوق القاعدة المكونة من الصخور النارية وتكون نحو ٧٥٪ من السطح ولذا فهى مادة الأصل الأرضية الأكثر إنتشاراً ، والصخر الرسوبي الشائع هو صخر ألـ Shale والصخور الطينية التي يوجد بها نحو ٨٠٪ ويحتوى نحو ٢٣ ميكروجرام /جرام وألـ Shale الأسود غنى فى المادة العضوية ومعادن الكبريتورات ، ويتزايد محتواها من الرصاص ، والصخور الرملية تتكون من ١٥٪ من الصخور الرسوبية وتحتوى فى المتوسط على ١٠ميكروجرام/جرام بينما اللايمستون Limestone والزيولايت (وتكونان نحو ٥٪ من الصخور الرسوبية) تحتوى نحو ٧ ميكروجرام/جرام من الرصاص فقط وتتفق هذه القيم مع القيم التي ذكرها كانون Cannon وزملاؤه الذى ذكر محتوى أنواع متعددة للصخور من الرصاص مثل :

Ultramafic igneous	(1 ug/g)	١ ميكروجرام/جرام
Basaltic igneous	(16 ug/g)	١٦ ميكرو جرام/ جرام
Granitic	(18 ug/g)	١٨ ميكرو جرام/جرام
Shales and clay	(20 ug/g)	٢٠ ميكرو جرام/ جرام

٣٠ ميكرو جرام/ جرام (30 ug/g) Black shales

٩ ميكرو جرام/ جرام (9 ug/g) Limestones

١٢ ميكرو جرام/ جرام (12 ug/g) Sandstones

والرصاص سام وتتجمع مركباته فى الأراضي والرواسب وبالنسبة إلى قابليته الضئيلة للذوبان وخلوه من النشاط الميكروبي فإن مركباته التي تصل إلى سلسلة الغذاء وإلى الجسم البشرى تظل فترة طويلة وثمة خوف من أن أعراض التسمم من الرصاص قد تسبب تخلفاً عقلياً فى الأطفال ولا يوجد دليل مؤكد أن التسمم بالرصاص يلعب دوراً فى عمليات التمثيل الغذائي وقد أوضحت كثير من الدراسات فى السنوات العشرين الأخيرة أن الرصاص يتواجد فى البيئة بما فيها الأرض ويوجد لدينا فى الوقت الحاضر فهم واضح عن تحولاته الكيميائية فى الأرض وأهميتها البيئية والصحية .

والرصاص عضو من مجموعة ٤ ب من الجدول الدوري للعناصر وله حالتان من الأكسدة الحالة الثنائية Pb (11) والحالة الرباعية Pb (1V) وهما ثابتتان ولو أن كيمياء الرصاص فى البيئة يسودها الرصاص الثنائي Pb^{2+} فى حالته العنصرية .

والرصاص عنصر كثيف (١١,٣جم × ١٠ $^{-١٢}$/سم^{٣}) ذو لون رمادي مزرق ينصهر على درجة ٣٢٧°م ويغلى عند ١٧٤٤°م . وإنخفاض درجة إنصهاره سمحت بصهره وصياغته فى المجتمعات البدائية . والمعدن طرى ويمكن أن يسحب أو يسال تحت ضغط مستمر ولذا فهو يقطع بسهولة ويشكل منذ الأزمان القديمة ويستخدم على الأسقف وفى المواسير.

ومعدن الرصاص لا ينفذ الإشعاعات التي تسبب تأين الإشعاع ولذا يستخدم درعا ضد أشعة X (الأشعة السينية) ودراسات العناصر المشعة ويكون الرصاص

سبائك تستخدم فى ألواح البطاريات مثل سبائك Pb/En والمعدن فى صورة الأكسيد PbO_2 يستخدم فى صناعة البطاريات التراكمية رصاص/حامض وتوجد مركبات غير عضوية عديدة واسعة الاستخدام منها أصفر الكرومات الذي يستخدم فى تخطيط الطرق وتحتوى بويات أخرى دهانات أكاسيد الرصاص . ويستخدم صابون الرصاص ليحسن عملية البلمرة Polymerization وللرصاص كيمياء عضوية كبيرة ومركبات Pb وخاصة مركبات تيترا ألكيل و تترا أريل Tetra-alkyl, Tetra aryl .

ومن أهم مصادر تلوث الهواء والماء والأرض والنباتات بالرصاص ما يتساقط منه من عوادم حرق المواد البترولية المحتوية على الرصاص . ويذكر Davis أن ألياس (Elias *et al.*) وزملاؤه قدروا ما يتساقط على ألواح من التفلون وأسطح أوراق النباتات فى منطقة خالية من النظام الألبى فى منطقة يوسيمتى Yosemeti National park بكاليفورنيا على إرتفاع ٣١٧م فكان التساقط على الألواح الأفقية على إرتفاع ١,٥ م من سطح الأرض يتراوح بين ٩٢ إلى ٢٧٠ جم × ١٠ ^-١٢^ (Picogramme) وبذلت محاولات متعددة لتقويم تلوث الهواء والماء والأرض والنباتات .

وقدر كل من (Lindberg and Harris) تساقط الرصاص وبعض المعادن الأخرى من الجو فى غابة من الأشجار متساقطة الأوراق فى شرق ولاية تنسى على ارتفاعات تتراوح بين ٢٦٥ م إلى ٣٦٠ م وتبعد نحو ٢٠ كم عن مؤسسات كهرباء تعمل بحرق الفحم فكان تساقط الرصاص على سطوح خاملة وضعت فى الظل الأعلى تراوحت بين ٣ ، ١٥ ميكروجرام فى اليوم . وكان التساقط السنوي على الغابة ١٥مجم/م٢/سنة ويزيد عن التساقط على أرض الغابة ١,٣ مرة .

وقد أستنتج من هذه الدراسة أن ٧٠ - ١٠٠٪ من جملة تساقط الرصاص على سطح الغابة يمكن إرجاعه إلى مصادر خارجية (تساقط رطب وجاف) وأن الباقي يرجع إلى تدويره recy cling مع مواد أرضية .

وقد سجل لندبرج وهاريس معلومات عن التساقط السنوي من الجو قام بإجرائها عدد من الباحثين فى مناطق ريفية أو صناعية خالية فى أجزاء مختلفة من العالم فوجدا أن جملة تساقط الرصاص يتراوح بين ٣,١ ، ٣١ مجم/م^{٢}/سنة فى المناطق الخالية والمناطق الريفية ومن ٢٧ - ١٤٠ مجم/م^{٢}/سنة فى المناطق السكنية والصناعية .

ونشر (Sposito & Page) أرقاماً لتركيزات الرصاص بالهواء وغيره من المعادن بعد حساب تساقط المعادن من الهواء على الأرض فى مواقع متعددة من مناطق خالية فتراوحت من ٧,٢ جم/هكتار/سنة فى شمال غرب كندا و ٦,٣جم/هكتار/سنة فى شمال متشجن أما فى المناطق الريفية والصناعية وفى أوروبا فيتراوح من ٨٧ إلى ٥٣٦جم/سنة والزيادة راجعة إلى التساقط الهام من عوادم وسائل المواصلات .

وقد أوضحا أن تعديل التركيز بخصم تساقط الألومنيوم أن تساقط الرصاص يتضاعف أكثر من ١٠٠ مرة فى المناطق الريفية والحضرية وأوروبا وشمال أمريكا وهما يفترضان أن ذلك يرجع إلى النشاط البشرى .

وحاول (Page & Ganji) حساب تزايد الرصاص فى سطح الأرض (صفر - ١٥سم) فى المناطق المسكونة من ولايات وسط الشمال بالولايات المتحدة مستخدمين أرقاماً سبق أن نشرها Hunt وزملاؤه ، للعناصر الصغرى فى ٧٧ مدينة بشمال وسط الولايات المتحدة الأمريكية ويرون أن ١٥ ميكروجرام رصاص

قيمة Se الأساسية background فى التربة السطحية وأقترحت معدلات ٠,٣١٥ و ٠,٧٦٧ و ٠,٥٩١ ميكروجرام رصاص/جم أرض فى مناطق سكنية تجارية وصناعية ، وهو ما يضاعف التركيز الأساسي background فى خلال ٤٨ و٢٠ و٢٥ سنة على التوالي فى سطح الأرض .

الأسـمـدة :

تشغل الأسمدة موقعا متميزاً فى الزراعة العالمية ويقدر أن نحو ٥٠٪ من الأنتاج الزراعي العالمي يرجع إلى إستخدام الأسمدة .

وإستخدام الأسمدة أيضاً يشمل إضافة مواد سامة أخرى مثل الكادميوم والفلور والسيلينيوم إلى الأراضى ، وتتواجد هذه العناصر كشوائب فى الأسـمدة أو موادها الخام .

ومحتوى الأسمدة من السيلينيوم يختلف كثيراً ويتوقف على إختبار المادة الخام وعمليات الصناعة، فسوبر الفوسفات العادى يتوقع أن يحتوى نحو ٦٠٪ أما سوبر فوسفات المزدوج فيحتوى نحو ٤٠٪ من المقدار الذى يحتويه حجر الفوسفات (الأباتايت) الذى يصنع منه ، وإنخفاض نسبة السيلينيوم ترجع إلى تطايره خلال عمليات الصناعة .

ويحتوى سوبر الفوسفات المركز والأحادى على ٧٠ و ١٠٥ مجم Se /كجم على التوالى وباستخدام ٣٠٠ كجم نترات أمونيوم/ هكتار (تحتوى ١٠مجم Se/كجم) فإن ٣مجم Se/هـ تضاف عند التسميد ، والتسميد بمقدار ٨٠٠ كجم سوبر فوسفات /هـ (يحتوى ١٣,٢٥مجم Se) ويصبح الأمداد الكلى من Se فى السماد قليل الأهمية مالم تتكون مواد سيلينيومية حديدية Seleniferrous مستخدمة.

وفـى المنـاطق الفقيرة فـى ألـ Se تكـون إضـافـة السـيلينيوم مباشـرة أو فـى سوبرفوسفات مفيدة لأنها ترفع محتوى الأرض الفقيرة وتزيد إمتصاص النبات منـه ويتبع فى نيوزيلاندا وفنلندا إضافة ١٠مجم Se/هـ مع السماد لترفع مستوى Se فى حبوب العلائق ولو أنه لا يوجد أى تقرير يربـط سمية الأرض وإستخدام السماد مثلما حدث بالنسبة لتزايد الكادميوم (Kd) فى الأرض مع إستخدام السوبرفوسـفات فى كثير من البلاد .

الرمـــاد :

جسيمات البقايا الناتجة من إحتراق الفحـم البيتومينـى أو تحـت البيتومينـى فـى أفران توليد الطاقـة وهـى مـا يسـمى Fly ash (FA) (رمـاد البقايـا) يتكـون ٤٠٪ رواسب فى القاع أو كربون و ٦,٥ رماد (FA) وعندما تستخدم وسائل التحكم فـى التطاير فإن أقل من ١٪ يتطاير فى الجو فى صورة أيروسول .

التلوث بالكادميوم :

يتواجد الكدميوم كملوث طبيعي للأرض والماء بتركيزات ضئيلة جداً ولـو أن إسـتخداماته الصناعيـة تـزداد سـريعاً فقد نشـر أن الكـادميوم أشـد ضـررا مـن أي عنصر آخر .

ويوجـد الكـادميوم مرتبطـاً بـالزنك فـى كـالامين ومخـاليط بـالزنك وهـو أكـثر تطايراً من الزنك وفى طريقة إستخلاص العنصر يكون أول نواتج التقطير محتويـا على أغلب الكادميوم والمسحوق المجمع فى مستقبلات الأفران التي تستخدم الفحـم تعطى مقطراً يحتوى نحو ٢٠٪ أو أكثر من الكادميوم بعكس الخـام الأصلـي الـذي لا يحتوى طبيعياً عن أكثر من ٥٪ ولذا فليس عجيبا أن الكادميوم يعتبر ملوثـاً فـى مناطق صـهر الزنك فالكادميوم يستخدم كمعدن منتشر مثـل سـبيكة وكذلـك كمعـدن للطلاء ويعرفه الكيميائيون جيداً بـ Weston وبعض مركبات الكادميـوم خصوصـاً

الكبريتور والسيلينيد Selinide تستخدم كصبغات والكبريتور الذي يتواجد أيضاً كمعدن نادر يعطي جرينوكايت غنى فى اللون البرتقالي الذي يعطى لوناً جذاباً للسيراميك المزجج وهذا السيراميك لا يستخدم كأواني فى إعداد الأغذية خصوصاً عمليات الطبخ إذ قد يغسل الكادميوم وكإختبار قياسي لهذه الأواني يتم ملأ هذه الأواني بحامض خليك ٤٪ وتترك ٢٤ساعة وطبقاً للنظام البريطاني فإن حامض الخليك بعد هذه المدة يجب ألا يحتوى أكثر من ٢جزء/مليون من الكادميوم وفى إختبارات أخرى أن الأطباق المعاملة بهذه الطريقة أعطت تركيزات ٠,١٧جزء/مليون من الكادميوم بعد ما أجرى النقع فى حامض الخليك فى الظلام ونحو ٢,٥جزء/مليون من الكدميوم عندما أجرى إختبار مماثل فى ضوء النهار أو ضوء صناعي ، وأُقترح أن الكبريتور فى الوعاء المزجج قد تحول إلى كبريتات بالأكسدة الضوئية وفى ظروف شديدة الإضاءة حدث غسيل الكادميوم عندما أُستبدل حامض الخليك بالماء المقطر فالرصاص فى المزججات يمكن أيضا أن يغسل بحامض الخليك المخفف غير أن هذه العملية لم تتأثر بالضوء وفى المملكة المتحدة تحددت المقادير المسموح بها بأن تغسل من الكادميوم والرصاص من المزججات والمقادير المتوسطة من الكادميوم فى الهواء كما حددت لها وزارة الصحة والتعليم USA نحو ٠,٠٠٢ميكروجرام/م^{٢} ومقادير أعلى من ذلك كثيرا تصل إلى ٠,٣ ميكروجرام/م^{٢} وحدث فى السويد واليابان فى جوار مواقع صهر الزنك . ويرتبط الكادميوم فى الهواء بالجزيئات التي يحملها الهواء وتسقط على سطوح الأرض والماء مما يستنتج منه تواجد الكادميوم فى النباتات والأرض وبنفس الطريقة ، فمستويات أقل من ١ ميكروجرام/لتر حتى ١٠ميكروجرام/لتر توجد طبيعيا فى المياه الطبيعية وفى الماء الذي تشربه ، ومثل العناصر الثقيلة الأخرى قد يدمص الكادميوم فى الجزيئات العالقة فى الرواسب كما يمتص بواسطة الكائنات البحرية وقد نشر أن لحم أبو جلمبو الأسود فى بعض المناطق يحتوى

الكادميوم (قيم متوسطة ٦,٥ جزء/مليون) وحتى ٢١جزء/مليون من منطقة واحدة وقد إقترحت منظمة الصحة العالمية أن الفرد الذي يزن ٧٠ كجم يستطيع أن يتحمل جرعه يومية ٦٠-٧٠ميكروجرام من الكادميوم يومياً و ٤٠ ميكروجرام من الزئبق ومستويات من الكادميوم من مناطق ملوثة تحتوى أقل كثيراً من هذه القيم وكقيمة مثالية يحتوى دقيق القمح ٠,٠٧جزء/مليون وفى البن ٠,٠٠٤جزء/مليون.

والكادميوم سمّ داخلي ، يتجمع فى الكلى والتسمم الحاد به يؤدى إلى protienuria وتؤثر على الجدران proximal الخاصة بالكلى مما يؤدى إلى حصوات فى الكلى وكما هو الحال فى النرويج فالتأثير السام للكادميوم يرجع إلى تأثيره على مجموعة Sulphydryl الضرورية للأنزيمات ويبدو أن الزنك يعطى بعض الحماية فالعمال اليابانيون قد شكوا من مرض مرتبط بكسور مضاعفة مرجعها هو الكدميوم وقد حدث ذلك فى مدينة توياما وقد إرتبط بتلوث الماء ومياه الأرز الغنية بالكادميوم من المناجم المجاورة .

تلوث الأرض بالسيلينيوم :

التلوث بالسيلينيوم قد يكون ضاراً أو يكون مفيدا ويتوقف ذلك على تركيزه فإذا كان موجوداً بالأرض بتركيز أقل من ٠,٠٤ مجم/كجم فقد يؤدى ذلك إلى أعراض نقص السيلينيوم فإذا زاد تركيزه عن ٤ مجم/كجم قد يؤدى إلى ظهور أعراض التسمم بالسيلينيوم وفى الولايات المتحدة حدد مجلس الغذاء والتغذية Food & Nutrition Board سنة ١٩٨٠ إعتبار أن تركيز ٥ مجم/Se كحد بين السام وغير السام فى العلائق ، أما الأراضى التى تمد المراعى بمقادير من السيلينيوم أكبر من ٥ مجم Se /كجم فتعتبر أرض سيلينيومنية Seleniferrous حديدية وترتبط مشكلة سمية السيلينيوم مع الأراضى المنتشرة فى السهول العظمى (US) وجبال روكى وبرارى كندا وكوينزلاند باستراليا .

وتتأثر القدرة الإنتاجية للحيوان والأنسان بمستوى السيلينيوم فى النباتات والحبوب Cruciferce قادرة على تجميع السيلينيوم بمقادير تصل عدة مئات من الميكروجرامات لكل جرام دون أن تظهر عليها أى أعراض لتسمم بالسيلينيوم .

وتوجه الإهتمام مؤخراً نحو تطاير السيلينيوم وإرتباطه وتراكمه بمستويات مرتفعة فى النباتات وقد قدر (Ross, 1984) أن نحو ١٠ ألآلف طن من السيلينيوم يمكن أن يتصاعد إلى الجو سنوياً فى نصف الكرة الأرضية الشمالي فقط وأن ٤/١ (ربع) هذا المقدار ينشأ من الأرض والنبات وبالرغم من معرفه الآثار السامة للسيلينيوم فإنه لم يعتبر ملوثاً لفترة طويلة وبعد إدراجه فى قائمة مسببات السرطان نشر عدد كبير من الأوراق العلمية من مختلف أركان العالم تقدر حالة السيلينيوم فى جميع المواد التى تكُون البيئة .

مصدر وطبيعة التلوث بالسيلينيوم :

يحكم تلوث الأرض بالسيلينيوم نوع مادة الأصل وعمليات تكون الأرض والنشاط البشرى المتصل بالمواد الغنية بالسيلينيوم التى قد تضاف إلى الأرض لزيادة الإنتاج .

والإمداد الطبيعى للسيلينيوم قليل بالمقارنة بما ينطلق من النشاط الصناعي مما يشير إلى أن الجنس البشرى أصبح العامل الأساسي فى الدورة الكونية للسيلينيوم فى النظام الأرضى والنبات والإنبعاث الكلى للسيلينيوم فى الجو يتراوح بين ٢,٥ إلى ٢٤ ألف طن فى السنة وتحتوى ٤٢٥ طن من مصادر النشاط البشرى .

المـواد النباتية :

باتصال السيلينيوم بمشكلة القلوية منذ الثلاثينيات يعمل الباحثون على تحديد مصادر السيلينيوم فى الأرض .

وقام إندرسون وزملاؤه بمراجعة تفصيلية للتوزيع الجيولوجي للسيلينيوم وعلاقته بتكون الأراضى الغنية بالحديد والسيليينيوم Seleniferrous فى الولايات المتحدة ويقدرون أن ٠,١ إلى ٠,٨ ألف طن سيلينيوم تنبعث إلى الجو من نشاط البراكين وهذا التقدير لا يدخل الصخور البركانية الفقيرة فى السيلينيوم .

وتركيز السيلينيوم فى الصخور الرسوبية أعلى فى ألـ Shale والصخر الرملى والحجر الجيرى والصخور المتجمعة Conglomerates وغيرها التى تكون مادة الأصل فى أراضى Selene ferrous فى المناطق الجافة ونصف الجافة فى غرب الولايات المتحدة US ويتراوح محتوى الصخورالرسوبية من السيلينيوم بين ٢,٠ إلى ٢,٣ مجم/كجم و ١٥٦مجم/كجم وهو تركيز مرتفع جداً من السيلينيوم ، ويوجد فى الصخور الرسوبية وكذا ٨٩٠ مجم/كجم فى مواد العصر الأيوسينى Eoceno ages ومن رأى (Fleming and Walsh, 1957) أن مصدر السيلينيوم فى الأراضى البحيرية Lacustrine المحتوية على ٣٠ إلى ١٢٠٠مجم Se/كجم هو ألـ Shale البيريتى pyritic (الكبريتورى) من العصر الكربونى الحديدى Carboni Ferrous ages ومنه ٢٨,٥ مجم سيلينيوم /كجم شيل Shale فهو مصدر ذو أهمية للسيلينيوم فى الأراضى الملوثة به . وفى شمال غرب الهند تنتقل المواد الغنية بالسيلينيوم من سلسلة Shivalek فى وديان النهر وتترسب فى المنخفضات وقد تنتج منها أراضى Selene ferrous وتتواجد المواقع السامة فى نهايات النهيرات القادمة من المرتفعات فى سلسلة Shivalik ويؤثر التركيز الكلى للسيلينيوم فى مادة أصل أرض ما فى تركيز السيلينيوم بالنبات وأوضح (Doyle and Fletcher, 1977) أن متوسط تركيز امتصاص السيلينيوم فى نباتات القمح كان ٢,١٨ مجم/كجم عند زراعته فى أرض لاكوسترين طينية بينما فى أرض أصلها ثلاجة (١,٥ مجم/كجم) وفى حالة

الأرض الطميية ١,٠٨ مجم/كجم وفى حالة الرمل المنقول بالرياح ٠,٦٤مجم/كجم وأقترحا وضع خرائط لمادة الأصل لتكون أساساً لأخذ عينات من النباتات لتحديد المساحات المتوقع حدوث زيادة من السيلينيوم أو نقصه فيها .

وفى شمال غرب الهند لوحظت أعراض نموذجية للتسمم بالسيلينيوم مثل سقوط الشعر وتشوه الأظافر والأنهيار العصبى على الأفراد الذين يعيشون فى مناطق Seleniferrous ومحتوى الماء الجوفى من Se المستخدم للشرب عادة خصوصاً للعاملين فى الحقول فى المناطق الملوثة يختلف من ٢,٥ إلى ٦٩,٥ مجم/لتر وعمال الحقول يتناول كل منهم فى اليوم فى المناطق الحارة ونصف الحارة ما بين ٥ و ٧ لتر/يوم وهو ما قد يكون مصدراً هاماً للسيلينيوم النامى وتواجد تركيزات عالية من Se فى الماء الجوفى زاد مشكلة التسمم بألـ Se فى الهند ونظام الدورة أرز/قمح وأعراض التسمم بألـ Se هى ظهور لون أبيض على أوراق القمح الذى يتبع الأرز بصفة متكررة من ٨ - ١٠سنوات .

وفى وادى سان بواقيم US يؤدى نظام الرى إلى شيوع التمليح بالماء الجوفى الذى يجمع من ماء الصرف ويوجه إلى خزان الماء الجوفى الضحل لتخزينه ثم إستخدامه للرى ويحتوى ماء الصرف Se نحو ٢٥٠-٣٥٠ مجم/لتر وقد وجدت تركيزات وصلت إلى ٤٢٠٠ مجم/لتر فى حالة الرى تحت السطحى بماء الصرف فتجميع هذا الماء ٤ - ٥ سنوات أدى إلى رفع التركيز إلى أعلى من حدود التسمم وأدى إلى حدوث تسمم بالسيلينيوم فى الحيوانات البرية المائية .

وفى مختلف المناطق الجغرافية يعتبر محتوى الماء من Se أقل من ٠,٠٠١ حتى ٢,٥ مجم/لتر ويتواجد Se فى الجو إما من التسامى (التطاير) خلال النشاط الحيوى فى المساحات المائية أو الأرضية أو من حرق الفحم على درجات عالية ومن ثورات البراكين عندما تندفع مقذوفاتها نحو الأرض بواسطة ماء المطر .

معالجة الأراضي الملوثة بالسيلينيوم :

يوجد طريقتان فى معالجة الأراضي الملوثة بالعناصر السامة :

أ – معالجة الملوثات فى موقعها لتقليل التعرض لأخطارها .

ب– حفر الأرض الملوثة ونقل الأتربة بعيداً .

وإستخدام الطريقة الثانية يحددها حجم الموقع الملوث وتواجد أتربة لملء الموقع المحفور وفى الوقت الحالي أصبح العثور على موقع يمكن أن تنقل إليه الأتربة أمراً صعباً خصوصاً وأنها عملية تحويل المشكلة من موقعها إلى موقع آخر .

ومواقع الردم القريبة يمكن أن تيسر حلا سريعا قليل التكلفة بعكس المشكلة فى حالة موقع الردم البعيد الذى يجب أن تنقل إليه الأتربة الملوثة .

ويرى بيرزيسكى (Pierziescy, 1994) أن الطريقة الأولى يمكن تقسيمها إلى ثلاث درجات :

١– خفض الملوث غير العضوى إلى مستوى مقبول .

٢– عزل الملوث بحيث يمنع أى تفاعل له مع البيئة .

٣– خفض اليسر الحيوى للملوث .

وتتقدم الدراسات بالنسبة للأراضى السلينيومية الحديدية Seleniferrous على الخطوط المشار إليها ولو أن الأراضى الملوثة بالسيلينيوم معروف أنها تتواجد فى أجزاء مختلفة من العالم منذ الثلاثينات وأن الإهتمام بمعالجة هذه الأراضى قد تزايد كثيراً من خزان كسترسون وهو خزان مائى كبير فى سان يواقيم بكاليفورنيا الذى أنشىء لتخزين ماء الصرف الزراعى .

وحتى السيتينات (١٩٦٠) كانت المساحات الملوثة بشدة بالسيلينيوم موجودة أساسياً فى المناطق الجافة غير المزروعة وكان الأهتمام بالأراضى الملوثة محدوداً على أراضى Seleneferrous وأنسب من الأراضى المزروعة بإعتبارها مزارع للحماية وركز على متابعة التخلص من النباتات المجمعة للسيلينيوم والتى تستهلكها الحيوانات .

تزايدت الدراسات فى الأجيال التالية وتتركز نحو تحديد مصادر وتوزيع Se فى البيئة وتفهم آليات مقاومة نقله وتجمعه المرتبطة بالنشاط البشرى مثل الرماد fly ash وتنقية المعادن والبناء الزراعى فأتجهت الجهود نحو إيجاد وسائل التخلص تماماً أو تقييد Se فى النظام الملوث .

وحرق مخلفات المدن مصدر آخر للإيروسول و (FA) وإنطلاق السيلينيوم إلى الجو الناتج من الحرق يمكن أن يؤثر على الإطلاق المؤقت للسيلينيوم وتوزيعه الجغرافى فى النباتات .

وقدر إنطلاق الرماد FA فى الولايات المتحدة بنحو ١,٢ × ١٠^٩ طن عام ١٩٨٧ وهو ما ينطلق من إحتراق الفحم بصفة خاصة وقد يزيد إلى ٥ × ١٠^٩ طن فى العام بحلول عام ٢٠٠٠ وتركيز السيلينيوم فى FA يتناسب عكسيا مع حجم الجزيئات وكلما نقص القطر من ٥٠ إلى ٠,٥ مم يزداد محتواه من Se من ٣,٥ إلى ٥٩ مجم/كجم ، ومتوسط التركيز العام للسيلينيوم فى مسحوق الفحم فى حوض النهر نحو ٥,٨ مجم/كجم ويتفاوت من ٠,٢ حتى ٤٤ مجم/كجم .

والرماد (FA) من ٢١ ولاية إحتوى Se من ١,٢ إلى ١٦,٥ مجم/كجم ويتزايد تركيز FA فى الدول النامية أيضاً فيتعدى معدل FA السنوى المتوقع ١٠٠مليون طن فى عام ٢٠٠٠ فى الهند (Kumor & Sharmcr, 1998) الذى

يمكن أن يحتوى نحو ٢٧ مجم Se/كجم وإحتراق الفحم يساهم بنحو ١,٥ إلى ٢٥ مرة أكثر من السيلينيوم في البيئة بالمقارنة بالتجوية الطبيعية وإنطلاق Se في العالم في الأرض من الرماد الناتج عن حرق الفحم يختلف من ٤,١ إلى ٦٠ ألف طن/سنة (Nriagu & Pacyna) وفي بعض الدول يستخدم الرماد (FA) بعض الإستخدمات المفيدة مثل صناعة الطوب أو الأسمنت وأستخدمت هولندا ١٠٠٪ من الـ (FA) منذ عام ١٩٩٠ وفي كثير من الدول النامية مثل الهند نسبة إستخدام الـ (FA) شديدة الإنخفاض من (٣ - ٥٪) وتقدر نسبة عالية منه في الأراضي المهملة وبالرغم من وجود تقنيات لإستخدامات مفيدة لـ (FA) فإن مقادير كبيرة من الرماد الناتجة من أفران توليد الطاقة تنتهى في مساحات واسعة قرب المصانع ويستخدم الرماد أيضاً كمصلح للأرض لتحسين الخواص الفيزيائية فيتحسن سلوك النباتات فيها ولإمداد الأرض بالعناصر الضرورية لتغذية النبات بإضافة ٥ إلى ١٠٪ (FA) تؤدى إلى زيادة معنوية في إنتاج الحاصلات تختلف من ٨ إلى ٢٥٪ وفي بعض الأحيان تصل الزيادة إلى ١٠٠-٢٠٠٪ (السيوى وزملاؤة ١٩٧٨) وأوضح (Giodrojc, 1980) أن الإضافة الملائمة (الإقتصادية) من (FA) كانت من ٢٠٠ إلى ٤٠٠ طن/هكتار للبطاطس أو الراى و١٠٠ طن /هـ للبازلاء و٤٠٠طن /هـ للشوفان oats وإضافة أعلى من ذلك أدت إلى نقص المحصول وإضافة (FA) بنسبة ١٠٪ لرفع محتوى الأرض والنبات من (Se) لسد الإحتياجات الغذائية للمحصول وإضافة ٢٢٤ كجم (FA) وبالمقارنة إلى إضافة ١٠جم Se/هـ لرفع مستوى Se بالنباتات ومد الحيوانات أيضاً بحاجتها منه مثلما يحدث في نيوزيلندا وفنلندا فهذه تعتبر إضافة عالية .

وأتضح لـ (Furr *et al.*, 1978) أن البرسيم Sweet clover النامى طبيعياً في المواقع المنخفضة من FA في بعض مواقع الردم قد جمع نحو ٢٠٥ مجم

Se/كجم مادة جافة والدراسات على اليسر الحيوى لـ Se فى FA (١٢,٠ إلى ٢١,٣ مجم/كجم) أوضحت أن ذلك يتوقف على رقم pH اللأرض ومن الضرورى الحرص فى تقدير معدل الإضافة لإستبعاد مواد سامة فى مواقع التخلص من (FA) أو أرض إضيف إليها FA لم ينتج عنها تسمم سيلينيوم Selenosis غير أن تركيز Se فى الأنسجة النباتية كان مرتفعاً وظهور المرض بالسيلينيوم Selenosis من المحتمل أن يظهر على الحيوانات إذا تغذت على أغذية تحتوى Se لفترة طويلة ويجب ملاحظتها بصفة دائمة .

والتجارب الحقلية لمدة طويلة قد تظهر إحتمالات التلوث الناتج عن تجمع Se فى النباتات النامية فى الأرض الملوثة .

حمأة الصرف الصحى :

يقدر الصرف الصحى من المدن وغيره من النفايات العضوية المنصرفة على الأراضى فى العالم بنحو ٦٧٠ × ١٠^٩ طن وهو ما يعنى إضافة ٠,٠٥ إلى ٤,٠٦ ألف طن من السيلنيوم سنويا للأرض (Nriagu and Pacyra, 1988) .

ولما كانت هذه المواد غنية بالعناصر المغذية الضرورية فماء الصرف الصحى يفضل إستخدامه فى إنتاج الحاصلات خصوصاً الخضر بجوار المدن وأصبحت مصدرا لدخل المجالس المحلية فى دول نامية كثيرة أما فى الدول المتقدمة فالصرف الصحى المعامل يعتبر مادة تسوق لتسميد الحدائق والمسطحات الخضراء وتركيز Se فى الصرف الصحى نحو ١,٧ إلى ١٧,٢ مجم/كجم فى US ومن ١ إلى ١٠ مجم/كجم فى المملكة المتحدة UK وأشار كباتا و بندباس (١٩٨٤) نحو أرقاما كمدى مقبول بصفة عامة ويمكن إستخدامه فى التسميد وهو ٢٥مجم/كجم وإضافة الصرف الصحي المحتوى على Se للأرض لا يؤدى دائماً

إلى نقل Se إلى النباتات فقد أوضح Furr وزملاؤه (١٩٧٦) أنهم لم يلاحظوا زيادة فى مستويات تركيز Se فى الأجزاء التى تؤكل من بعض الحاصلات النامية فى أوعية تحتوى أرضاً إضيف إليها حمأة مسوقة تجارياً تحتوى ١,٨ مجم Se/كجم وإضافة ٣٠٥ م^{3}/هـ من الحمأة إلى أرض طميية أدى إلى زيادة طفيفة فى محتواها من Se وفى تجربة على مدى سنوات أضيفت حمأة متحللة Composted تحتوى ١,٧٤ + ١,٢٦ مجم Se/كجم إلى حاصلات مختلفة لمدة عشر سنوات ولم يظهر أى زيادة فى محتوى الحاصلات من Se حتى بعد تجمع إضافة الحمأة بمقدار ١٨٠٠طن /هـ وتجمع Se المضاف كان ٨,٣٤ كجم /هـ وهو يعنى ٨,٣٤ مرة للمستوى الذى ينصح به لرفع مستوى Se فى الحاصلات التى تعانى نقص Se فى فنلندا أو نيوزيلندا ولو أن إضافة الحمأة زاد مستوى Se فى الأرض من ٠,١ إلى ١,٢ مجم/كجم ولم تنعكس على إمتصاص النباتات له وقد يحدث فقد فى صورة H_2 Se أو (CH_3) Se فى ظروف هوائية خصوصاً فى وجود مادة عضوية (أدريانو ، ١٩٨٦) والإضافات الزائدة من المادة العضوية فى صورة سماد Compost يلائم تكون Se المتطاير مما يؤدى إلى فقده فى صورة غازية وأغلب Se فى أراضى الغابات يتحد مع فولفات Fulvate (أملاح حامض الفولفيك) المضادة للماء hydrophobic وهى زائدة الحركة ويمكن أن تنتقل من الأرض إلى الطبقات السفلى وتؤدى إلى تلوث الماء الجوفي .

وأوضح (Frankenberg and Karlsem, 1994) أن إنتاج مركب ألكيل سيلينايد Alkyl selenide فى الأرض يكون محدداً بالكربون ومن المحتمل أن يزيد Se المتسامى (المتطاير) عشر مرات بإضافة المواد العضوية للأرض ودرس Srikanth وزملاؤه توزيع الحمأة المحتوية على ٤,٦ إلى ٩,٤ مجم/كجم على طول شواطى نهر موزى River Musi فى حيدرأباد بالهند ووجدوا أن التركيز

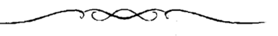
المتوسط لـ Se فى حشيشة جينيا guinea grass التى نمت فى الحمأة يتراوح بين ٣,٢٤ - ٩,٢٦ مجم/كجم وهو ما يعادل ٤ - ٦مرات أكثر من الموجود فى الكونترول .

الماء الجوفي :

يمكن للسيلينيوم أن يدخل سلسلة الغذاء من خلال الماء فضلا عن الأرض وقررت هيئة EPA فى US الحدود العليا لـ Se فى ماء الشرب بتركيز ١٠ مجم/لتر ومحتوى الماء الجوفى أقل ما يكون فى السويد وأعلى ما يكون فى فرنسا والماء المستخرج من آبار حفرت فى التكوينات الجيولوجية من مجموعة Cretaceous (كولولارادا) فى وسط مونتانا بـ .US قد تحتوى نحو ١٠٠٠ مجم/لتر من Se والمقدار المسموح به فى الغذاء للكبار ٥٠ إلى ٧٠ ميكروجرام/ يوم وأقل من ذلك بالنسبة لصغار السن وأغلب الدراسات المنشورة عن تناول Se اليومى .

والاستهلاك اليومى من ماء الشرب المحتوى على الحد الأعلى الذى أوصت به EPA من Se يمكن أن يكون مسئولا عن جزء من Se الذى يتناوله الفرد ففى حالة شرب ٢ لتر من الماء يوميا فإن هذا الماء يحتوى ١ - ٦٪ Se يتناوله الفرد يومياً فى إنجلترا .

الباب الرابع



علاج تلوث الأرض بالعناصر الثقيلة

◊ تقييد حركة العناصر الثقيلة فى الأرض

◊ المعالجة بالطرق الفيزيائية

◊ إدمصاص الرصاص فى الأرض

◊ العلاج الحيوى

◊ إستخلاص العناصر بواسطة النباتات

◊ تنفيذ المعالجة النباتية

◊ إستنزاف الكادميوم بواسطة نبات عباد الشمس

الباب الرابع

علاج تلوث الأرض بالعناصر الثقيلة

تسبب الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة أضراراً مختلفة فبالإضافة إلى إنخفاض إنتاجيتها فإن حاصلاتها التى تدخل السلسلة الغذائية قد تكون مصدراً لأضرار كثيرة وخطيرة لمستهلكيها.

وأتجهت محاولات المعالجة إتجاهات مختلفة كان من أقدمها حصر البقعة الملوثة ونقل الأتربة منها إلى موقع آخر ولكن هذه الطريقة ليست معالجة بقدر ما هى نقل التلوث من موقع إلى آخر .

ومن المعرفة بسلوك العناصر الثقيلة فى الأراضى وبكيفية إمتصاص النباتات لهذه العناصر إتجهت طرق المعالجة إتجاهاً آخر ، فالنباتات تمتص العناصر الذائبة فى المحلول الأرضى إضافة إلى أن النبات يمتصها فى الصورة القادرة على الحركة مع المحلول الأرضى والحركة فى جسم النبات فأتجهت الدراسات نحو تقييد العنصر الذائب فى الماء حتى لا ينتقل من موقع إلى آخر أو ينتقل من الجذر إلى فوق سطح الأرض .

كان من أول الطرق التى أستخدمت هى رقم pH الأرض فأغلب العناصر الثقيلة تترسب فى بيئة قاعدية وعرف أيضا أن بعض المواد مثل كربونات الكلسيوم تقيد حركة العناصر الثقيلة لأنها ترفع رقم pH وكذا ترسب هذه العناصر فى صورة كربونات وعرفت عدة مواد أخرى تقيد حركة بعض هذه العناصر

فالمواد ذات القدرة علـى إدمصـاص العنـاصر الثقيلـة مثـل الزيولايـت تـؤدى نفس الغـرض وهكذا عرفـت عـدة طـرق لمقاومـة تلـوث الأرض وخفـض إمتصـاص النباتات لهذه العناصر .

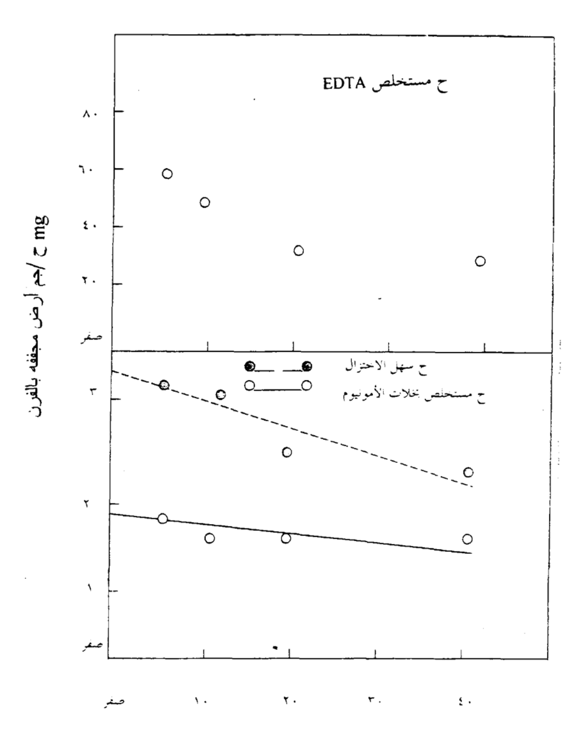
تقييد حركة العناصر الثقيلة فى الأرض :

تضاف مواد تؤدى إلى تقييد حركة العناصر الثقيلة الملوثة للأرض ويتم هذا التقييد إما برفع رقم pH الأرض أو بتكوين رواسب من العنصر الملوث .

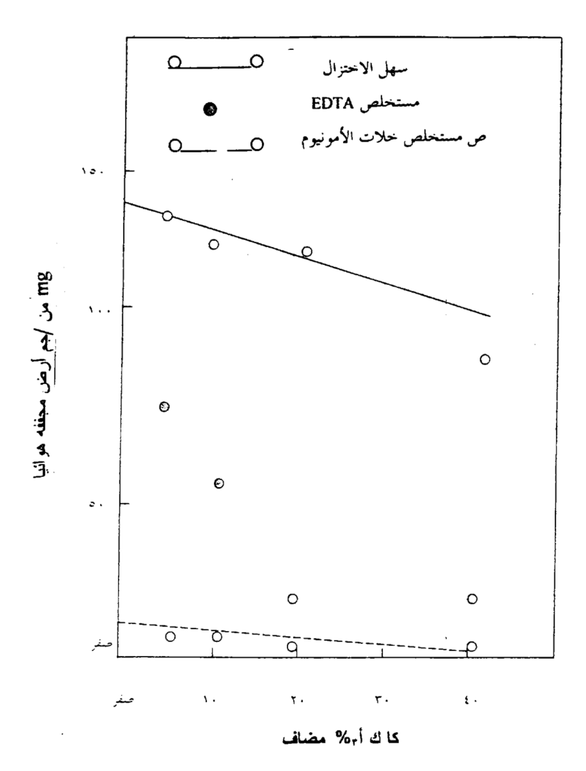
تقنيات تقييد حركة العناصر الملوثة :

الجير Lime (أو كربونات الكلسيوم) تختلف الأرض فى رقم pH الخاص بها إختلافاً كبيراً ولو أن أغلب الحاصلات تنمو فى وسـط ذي pH بيـن ٦,٥ و ٧ وقد أستخدمت كربونات الكلسـيوم (الجـير) منذ سنوات طويلـة لمعالجـة انخفـاض إنتاجية الأراضي الحامضية والجير رخيص الثمـن وذو تـأثير واضـح وهـو كذلـك يعالج التلوث بالعناصر الثقيلة خصوصاً باستخدامه مرات متوالية (٢ - ١٠طن/هـ) ورقم pH الأرض عامل هام بالنسبة لحركـة العنـاصر ويسـرها البيولوجـي وعـادة تزداد حركة العناصر الثقيلة بانخفاض رقم pH الأرض وعلى العكس بارتفاع رقم pH ينخفض ذوبان معظم العناصر الثقيلـة وقد أوضـح Sims وزمـلاؤه أثـر رقـم pH على توزيع العناصر الصغرى بيـن مكونـات الأرض وقد وجدوا زيـادة مـن النحاس والحديد والمنجنيز والزنك فى المواد التبادلية والعضوية فى حالة رقم pH منخفض أكثر منـه فى حالة إرتفـاع ألـ pH وكذا أوضـح Lyenger وزمـــلاؤه (١٩٨١) .

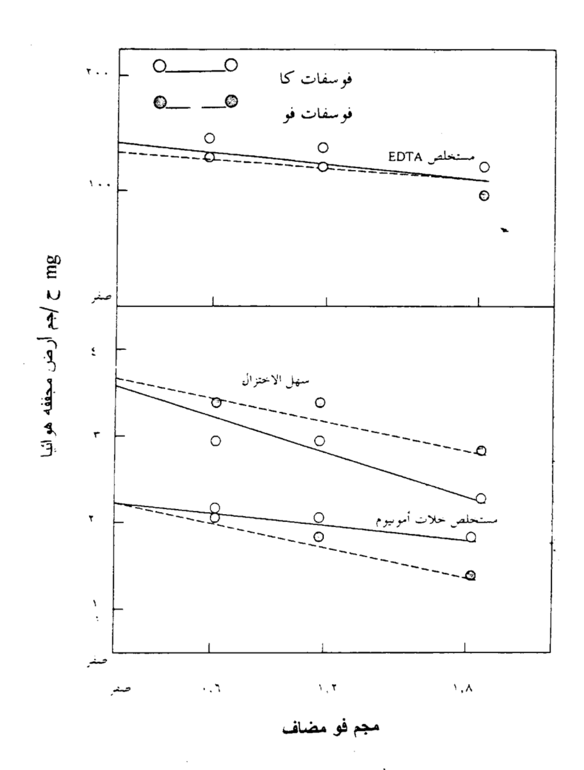
والزنك المدمص يزداد بصفة عامة مع إنخفاض ألـ pH وتفسر هذه الملاحظة بأن هيدروكسيد العنصر يترسب ويقيد فى تركيز الكربونات والفوسفات فى محلول الأرض وتكوين وذوبان أكاسيد الحديد والمنجنيز وعلى سبيل المثال فالعناصر كادميوم وزنك توضح أثر ألـ pH على حركتهما فالكادميوم يتواجد فى حالة ثنائية فى pH ٧,٨ ولا يتحول غير نحو ٥٠٪ منه إلى $Cd(OH)_2$ هيدروكسيد كدميوم الراسب فى pH ١١ وعلى العكس نجد أن ٥٠٪ من المستخلص وكلوريد المغنيسيوم (مجم/كجم) من Zn و Pb وكادميوم ونحاس فى الأرض بدون جير وجد قسمان من المعادن أو ٠,١١ مجم/كجم فى الأرض فمن الزنك ١٠٠٠ و من الرصاص Pb ٢٠٠٠ مجم/كجم ومن الكدميوم ٢٠ والنيكل ٤٠-٣٥٠ ومن النحاس ٧٠٠ و ٥٠٠ و ١٠٠٠ ويكون الزنك فى صورة $Zn(OH)_2$ مما يشير إلى أنه عند pH معين يصبح الزنك أقل حركة من الكادميوم فى النظام الأرضى .



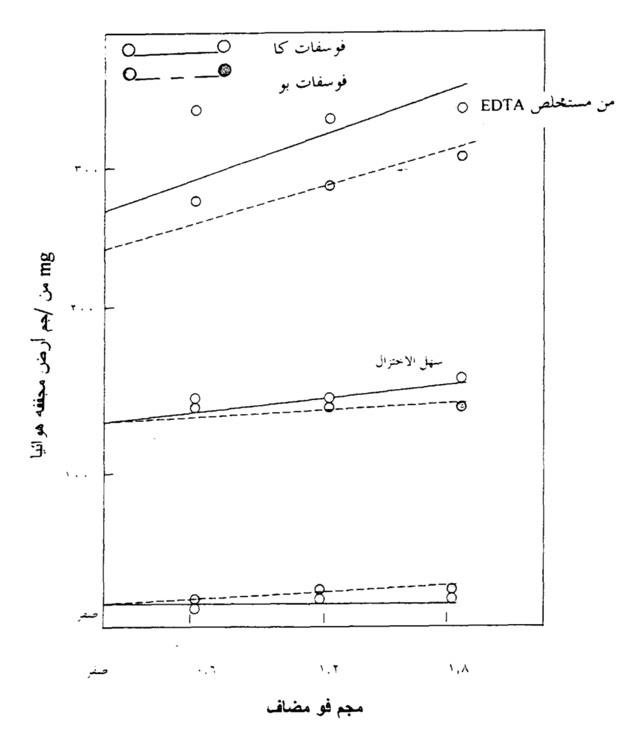
شكل (١): تأثير كا ل ك أ٣ ٪ مضاف على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال ومستخلص EDTA



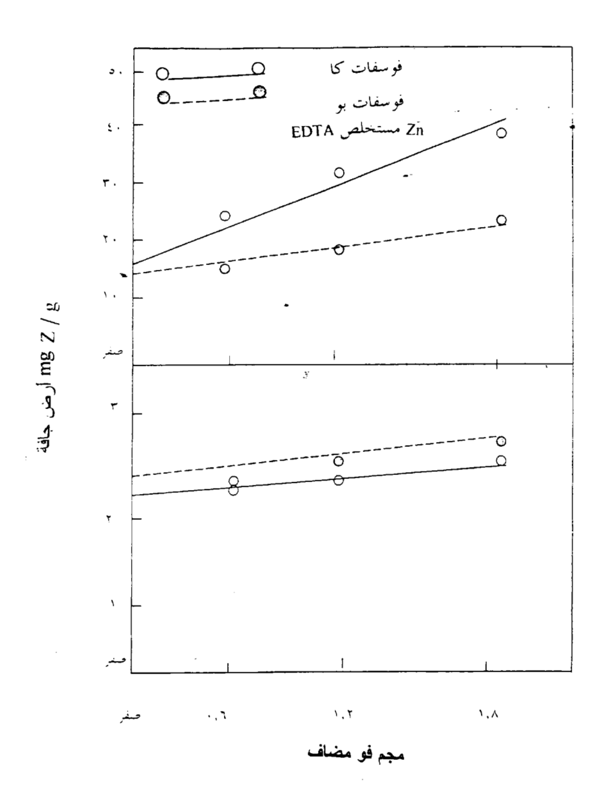
شكل (٢): أثر إضافات كا ك أ٣ على المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



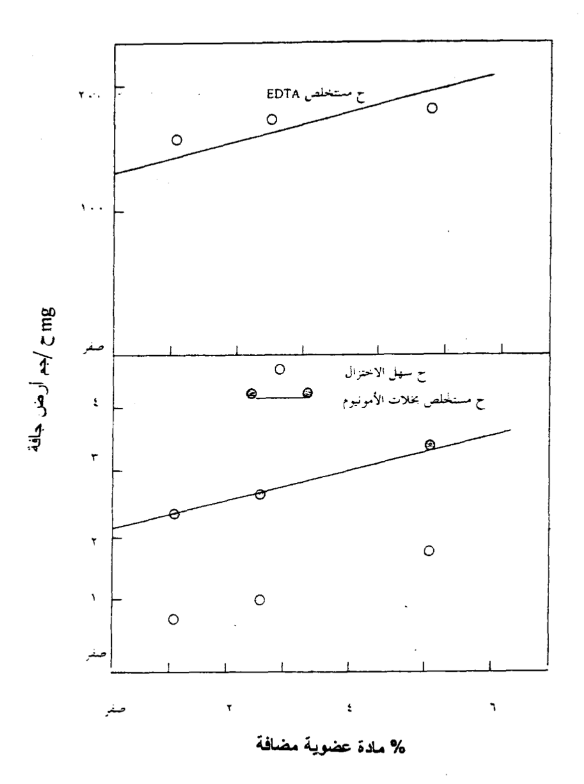
شكل (٣): أثر إضافات فوسفات الكلسيوم أو فوسفات البوتاسيوم على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال بمستخلص EDTA



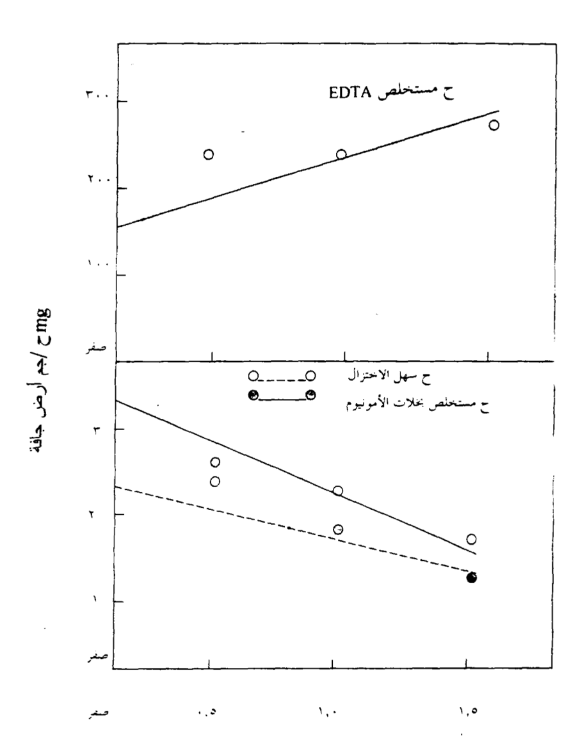
شكل (٤): أثر فوسفات الكلسيوم وفوسفات البوتاسيوم على المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الإختزال ومستخلص EDTA



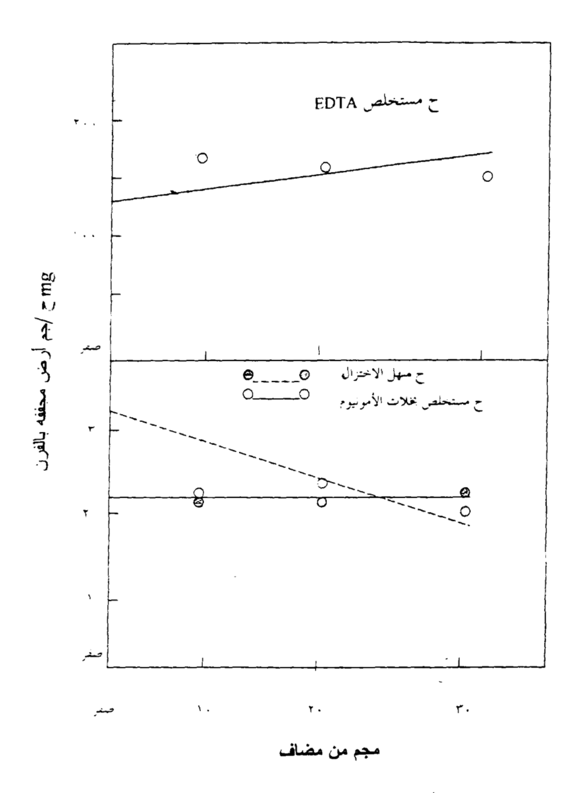
شكل (٥): تأثير إضافات من فوسفات الكلسيوم وفوسفات البوتاسيوم على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم والمستخلص EDTA



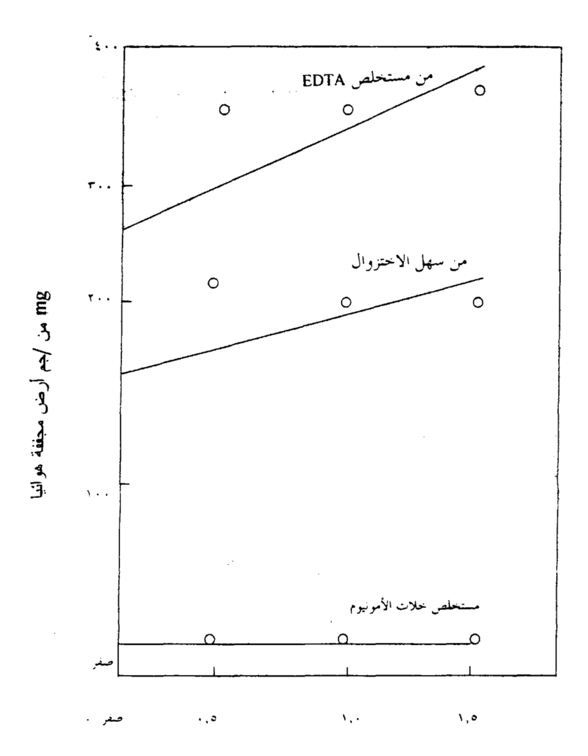
شكل (٦): أثر إضافات المادة العضوية على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



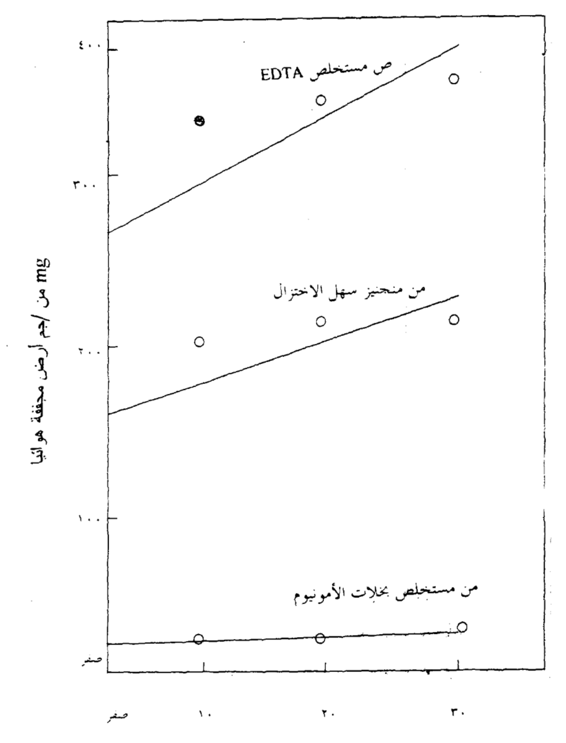
شكل (٧): أثر إضافات كبريتات الزنك على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



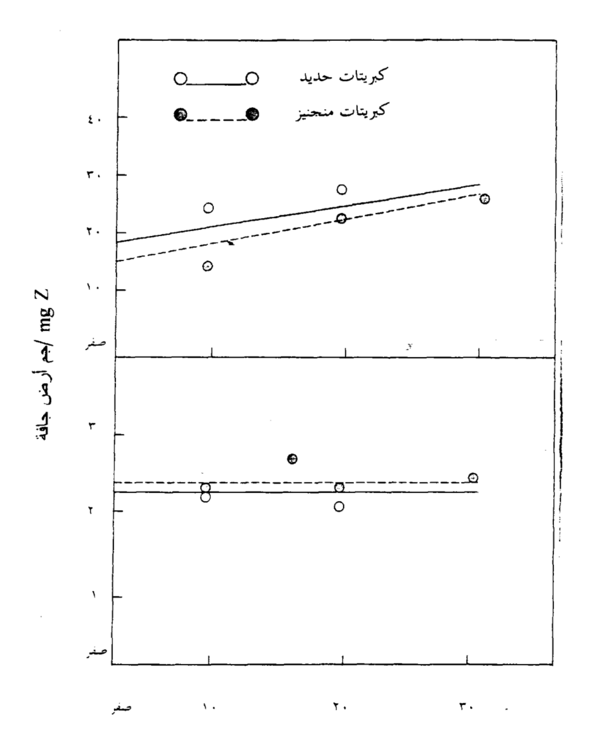
شكل (٨): أثر إضافات من كبريتات المنجنيز على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



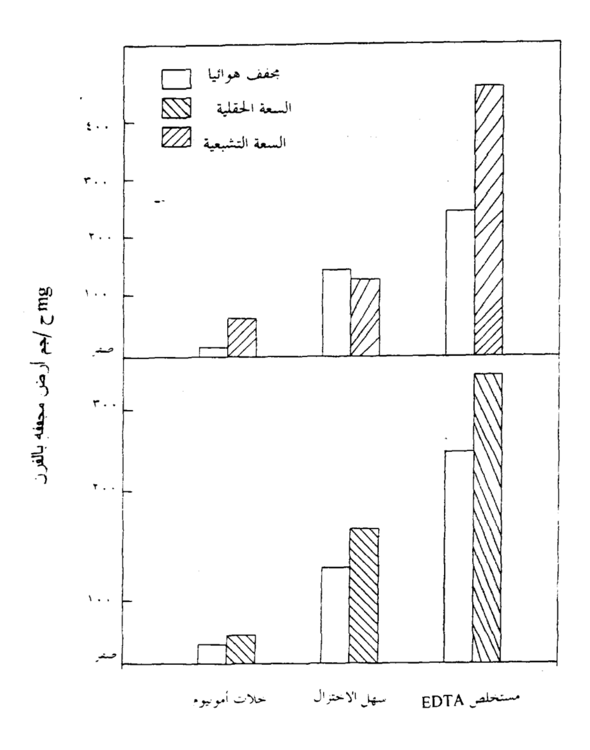
شكل (٩) : تأثير كبريتات الزنك على استخلاص المنجنيز بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



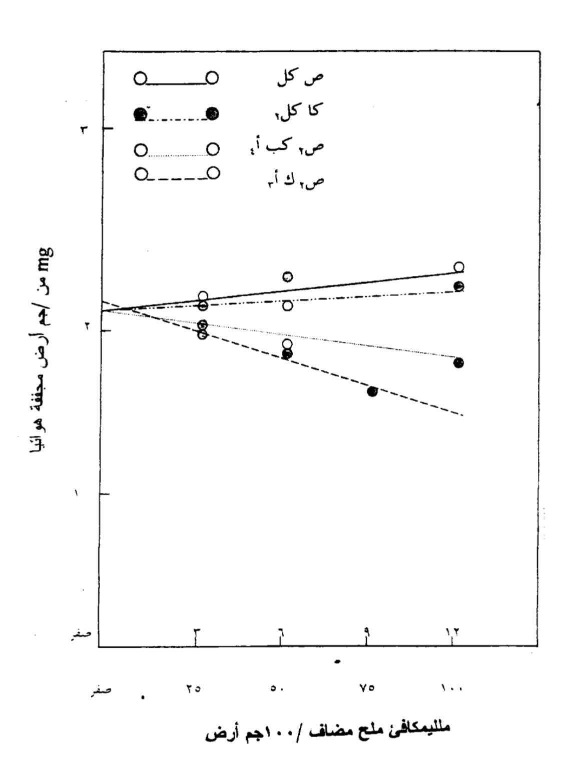
شكل (١٠): تأثير إضافات كبريتات الحديد على استخلاص المنجنيز بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والاستخلاص EDTA



شكل (١١): تأثير إضافات كبريتات الحديدوز أو كبريتات المنجنيز على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم أو المستخلص EDTA

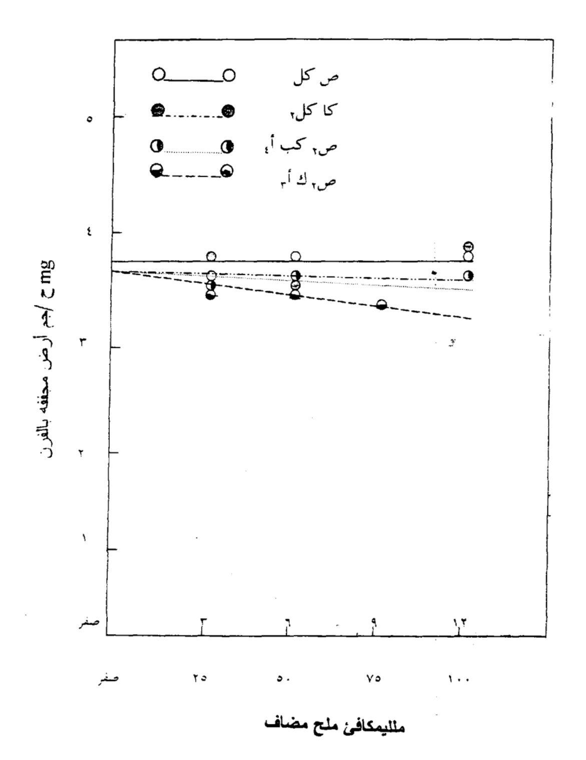


شكل (١٢): تأثير مستوى الرطوبة الأرضي على المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم والمستخلص من EDTA

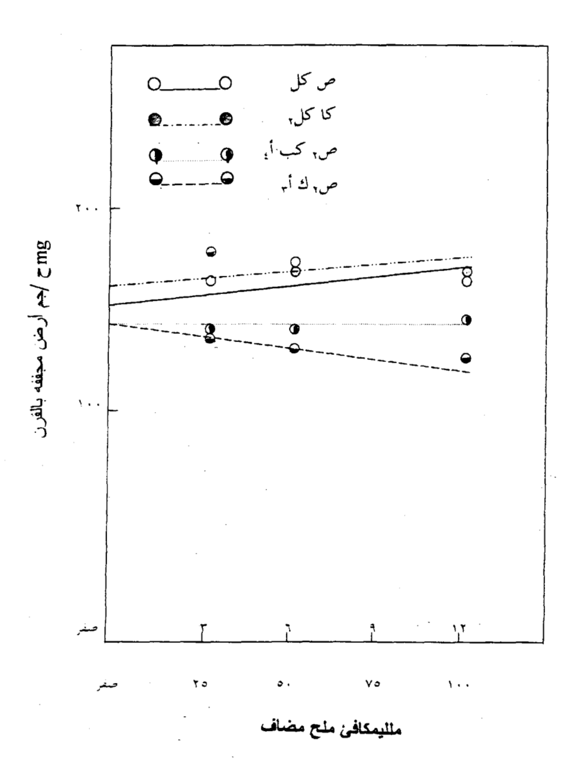


ملليمكافئ ملح مضاف / ١٠٠جم أرض

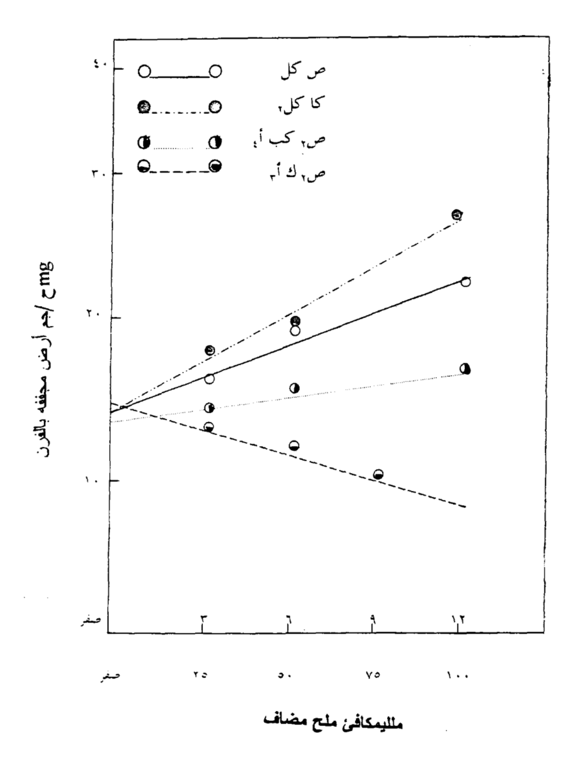
شكل (١٣): أثر إضافات الأملاح على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم



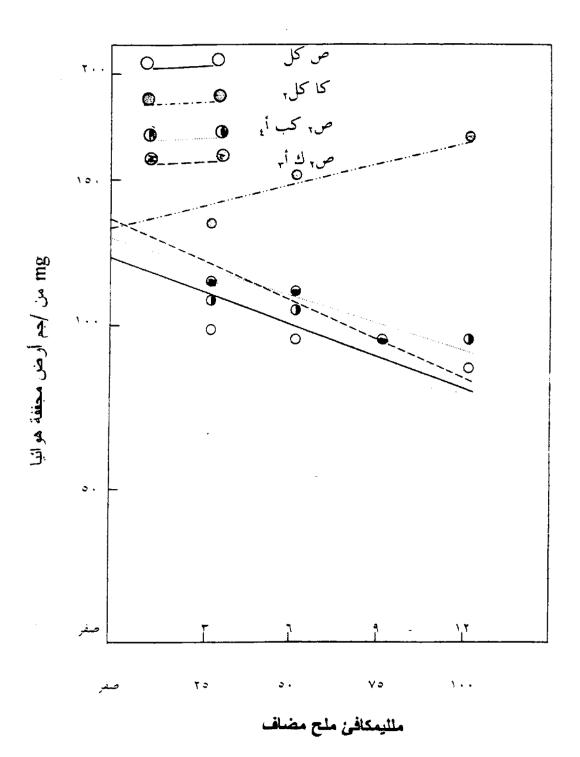
شكل (١٤): أثر إضافات الأملاح على الحديد سهل الاختزال



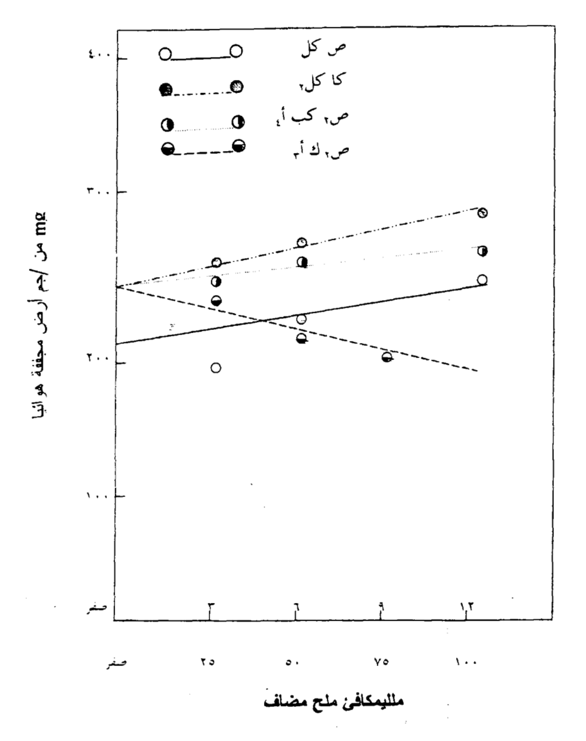
شكل (١٥): أثر إضافات الأملاح على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم



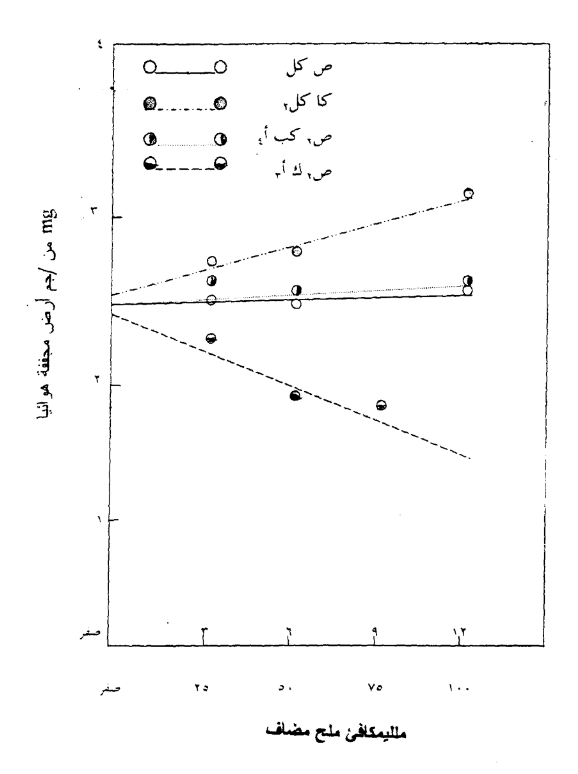
شكل (١٦): أثر إضافات الأملاح على المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم



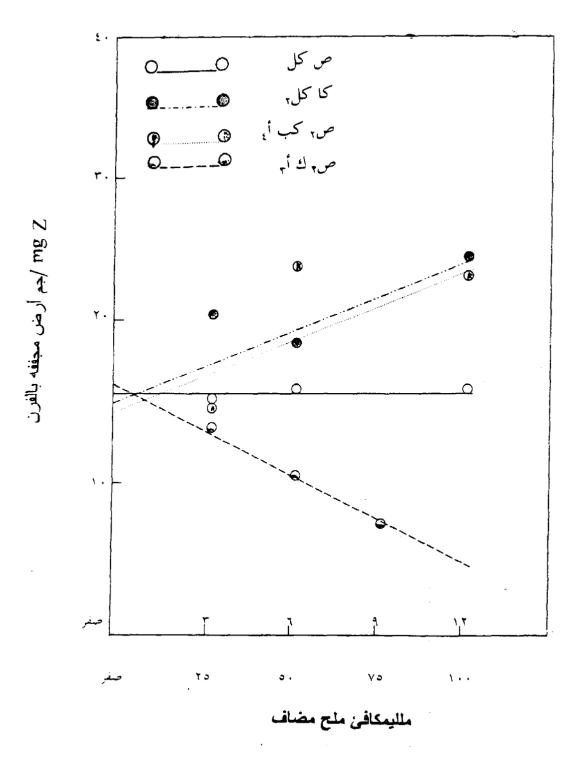
شكل (١٧): أثر إضافات الأملاح على المنجنيز سهل الاختزال



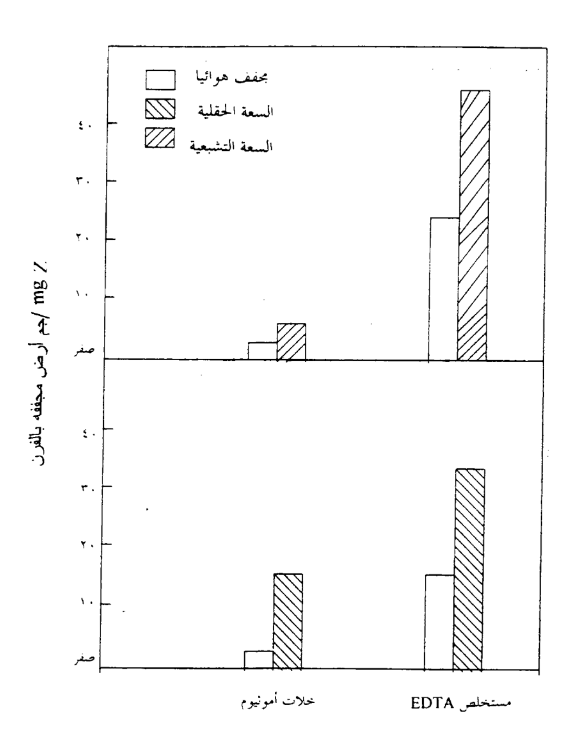
شكل (١٨): أثر إضافات الأملاح على المنجنيز المستخلص EDTA



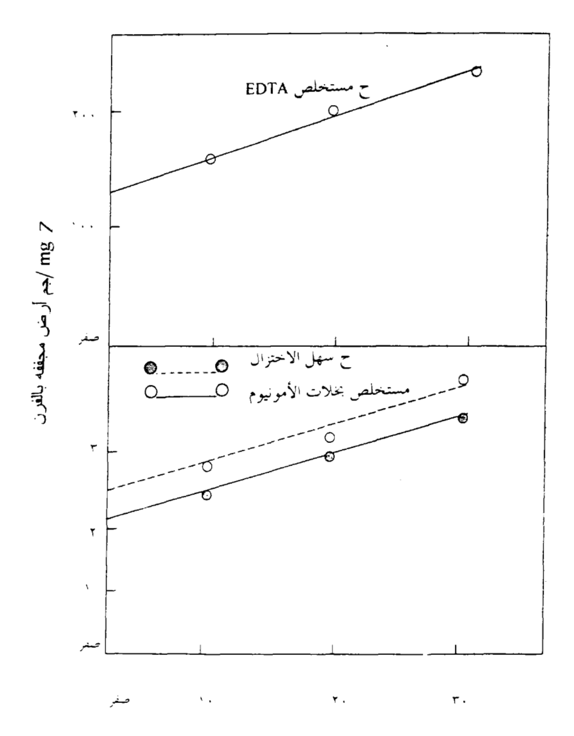
شكل (١٩): أثر إضافات الأملاح الذائبة على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم



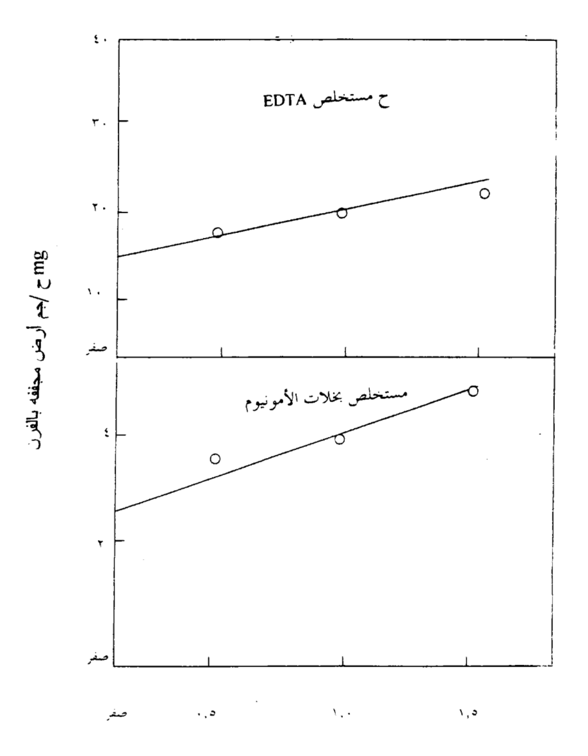
شكل (٢٠): أثر إضافات من الأملاح الذائبة على الزنك المستخلص EDTA



شكل (٢١): تأثير مستوى الرطوبة الأرضي على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم والمستخلص من EDTA



شكل (٢٢): أثر إضافات كبريتات الحديدوز على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والحديد المستخلص EDTA



شكل (٢٣): أثر إضافات كبريتات الحديدوز على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والحديد المستخلص EDTA

الزيولايت :

الزيولايتات هى سليكات الألومنيوم تتكون من شبكات ثلاثية الأبعاد ترتبط بواسطة مربعات tetrahedra من S_1O_4 , AlO_4 ولهذه الزيولايتات قنوات متصلة أو فجوات تكون مواقع الإدمصاص لكل من الماء وبعض القلويات والقلويات الأرضية .

وما يقرب من ٥٠٪ من الزيولايتات قد عرفت وحددت ولوحظ أن نحو ١٠٠ منها لها مشابهات مصنعة فى المعمل والخواص الكيميائية الفيزيائية التي تتفرد بها هذه الزيولايتات بالإضافة إلى كثرة تواجدها طبيعيا فى الرواسب ومادة الأصل البركانية جعل منها مواد ذات فائدة فى العمليات الصناعية والسعة التبادلية الكاتيونية فى الزيولايتات ناتجة عن إحلال الألومنيوم محل السليكون الذي يحدد حجم القناة ونوع الكاتيون المدمص وأوضحت دراسات فى الصوبة وفى الحقل قدرة الزيولايتات على خفض إمتصاص Pb و Cd و Cu و Sr و Cs و Zn فى النباتات .

ويتأثر إمتصاص الكادميوم بواسطة النبات بعوامل متعددة منها رقم pH الأرض والمادة العضوية الأرضية وملحية الأرض والتسميد ومحتوى التربة من الأكاسيد Sesquioxides (Oliver *et al*., 1999) وأوضح عدد من الباحثين أن تراكم الكادميوم فى النباتات يتأثر بنوع النبات وأنسجته .

العوامل المتعلقة بالأرض :

١- رقم pH .
٢- التسميد .
٣- تملح الأرض بين وقت وآخر .
٤- نظام الخدمة.
٥- إنتظام إضافة الكدميوم.
٦- المادة العضوية الأرضية.

٧- محتوى الأرض من الكدميوم . ٨- السعة الامتصاصية للأرض .

٩- حاله الأكسدة . ١٠- أثر العناصر الأخرى .

١١- تركيز الكلوريد .

أثر رقم pH الأرض :

يرى كرستنسن وآخرون أن لرقم pH الأرض أثراً هاماً على إمتصاص الكادميوم فإضافة كربونات الكلسيوم للتربة لمعالجة حموضتها يقلل إمتصاص النبات للكادميوم ولو أن تأثيره تحت الظروف الحقلية غير واضح والإرتباط بين رقم pH الأرض ومحتوى الكادميوم فى النبات إرتباط سلبي لزيادة سعة إمتصاص القسم الصلب من الأرض للكادميوم فى رقم pH مرتفع وقد وجد (الكاسيد و شاردول ، ١٩١٠) أن إنتقال الكادميوم فى عدد من النباتات يقل عشر مرات عندما يزداد رقم pH الأرض من ٥ إلى ٧,٢ بمعدل درجة واحدة بينما المحتوى الكلى للأرض من الكدميوم لم يتأثر وبالتالي فإنه يبدو أن رقم pH الأرض ذو تأثير على كفاءة اليسر الحيوي للكادميوم .

وأثرت إضافات الزيولايتات أيضا على خفض إمتصاص النباتات للعناصر الصغرى والكبرى مع زيادة فى تركيز الكلسيوم والمغنيسيوم فى أنسجة النبات فى أرض سلوفاكية وإنخفاض فى تركيز المنجنيز من ٩٣٣ إلى ٢٥٦ مجم/كجم وبالنسبة للأرض شديدة التلوث وفى التشيك خفضت إضافة الزيولايت الكادميوم والرصاص المتبادلين وكذا الزنك بنسبة ٤٣٪ و ٢٩٪ على التوالي .

غير أن تركيز كل من هذه العناصر فى القسم المتبقي زاد وأوضحت دراسات أخرى إنخفاضاً مماثلاً فى إمتصاص الكادميوم فى الخس بعد إضافة الزيولايت من مجموعة الفوبازايت وقام Rebedea بدراسة سعة تثبيت ثلاثة زيولايتات مصنعة

Y, P, 4A وقد أتضح أن كلا منها ذو سعة عالية بالنسبة للكادميوم والنحاس والرصاص والزنك فى وجود تركيز منخفض فى المحلول وأوضحت دراسات الصوبة قدرة الزيولايت على خفض تسمم الذرة ومنذ نحو ٣٠ سنة مضت أوضح Ames القدرة الإختيارية للكادميوم clenoptilotite للسيزيوم وزيولايتات خاصة أيضاً لها إختيار عالى لتبادل السترونثيوم حتى فى وجود الكلسيوم والمغنيسيوم ووجد (Tsetsishvili, 1995) أنه فى حالة تواجد clinoptilatite يمكن أن ينخفض إمتصاص السيزيوم والسترونشيوم والواقع أن نظائر Sr , Cs تمثل أغلب الإشعاع المنطلق من المفاعل النووى شرنوبل وقد زاد الإهتمام بإستخدام clinoptilotite clinprtilatete لمعالجة الأرض والإختبار للسيزيوم والسترونثيوم وبصفة عامة كان مرتفعاً فى ظروف حامضية ضعيفة pH (5 - 6.0) ثم ينخفض كثيراً فى pH منخفض نتيجة التنافس مع الهيدروجين على مواقع التبادل ووجود روابط قوية مثل Chelate المصنع EDTA أو السترات والتارتارات Tartarate يمكنها أيضاً خفض إدمصاص Cs , Sr وقد تنافس بعض العناصر مثل K , Ca على المواقع لتبادلها .

وأوضح (Alloway, 1995) أن محتوى السويس شارد Surss Chard قد زاد بمعدل مرتين ٣,٩ مرة عندما إنخفض رقم pH الأرض من ٧,٤ إلى ٤,٥ على التوالي وأن إضافة كربونات الكلسيوم لرفع رقم pH لعدد من الأراضى إلى pH ٧,٠ أدى إلى إنقاص تركيز الكادميوم فى الكرنب بمتوسط ٤٣٪ وتركيزه فى الخس بنسبة ٤١٪ ولم يتأثر تركيزه فى البطاطس .

أثر التسميد :

تحتوى العديد من أسمدة الفوسفور وكربونات الكلسيوم على العناصر الصغرى مثل الكادميوم الذي يزيد بالطبع محتوى التربة منه وحتى الأسمدة الخالية

من الكادميوم يمكنها أن تزيد تركيز الكادميوم فى المحلول الأرضي بتأثيرها على رقم pH الأرض والقوة الأيونية ومعقدات الأيونات .

ويرى (لورنزو وزملاؤه ، ١٩٩٤) أن الأسمدة تزيد نمو النباتات وتؤثر على نمو الجذور والنتح وحركة العصارة ، وبتصحيح نقص العناصر الصغرى خصوصاً الزنك قد ينخفض إمتصاص الكادميوم كما أن كيفية إضافة الأسمدة ومصدرها قد يؤثر أيضاً على محتوى المحصول من الكادميوم .

أثر تملح الأرض :

الأراضي ذات الأملاح الكلوريدية يمكنها أن تزيد تراكم الكدميوم فى الحاصلات (ماكلوجلين ، ١٩٩٤) فالتحكم فى التملح ذو أهمية سواء للحفاظ على إنتاجية الأرض أو لتجنب تراكم مستويات عالية من الكادميوم فى المحصول .

خدمة الأرض :

قد تؤثر خدمة الأرض على إمتصاص الكادميوم بشكل غير مباشر نتيجة للتأثير على نمو النبات وعلاقات الأرض بالماء وتوزيع الجذور . والتحول إلى نظام عدم خدمة الأرض قد يزيد أو ينقص أو قد لا يكون له تأثير على تراكم الكادميوم ويتوقف ذلك على الظروف البيئية (أوليفر ، ١٩٩٤) .

المعالجة بالطرق الفيزيائية :

تهدف هذه الطرق إلى فصل العناصر الملوثة للأرض عن حبيبات الأرض وتتحصل على قسم ذى تركيز عالٍ من العنصر وذلك لمعاملته بالقسم الذى أزيل منه التلوث للتخلص منه أو معاملته معاملة مماثلة .

ومناقشة الدراسات الحديثة ولو أنها ليست كثيرة وتطبيقاتها تغطى طرقاً هامة ومعظمها تعديل لطرق مستخدمة فى المناجم حيث يستخدم الماء الجاري أو الهواء

لفصل الحبيبات ذات الحجوم الصغيرة والأقل كثافة من الأرض عن الحبيبات ذات الحجوم الكبيرة التى تترسب أسرع فطُرق الفصل تعتمد على الحجم والكثافة ودرجة قبول الماء على سطوح الحبيبات .

وتعتمد هذه الطرق على النخل والتقسيم المائي والطفو كما توجد نظم تستخدم عدة طرق بشكل متكامل .

طرق الدعك :

تستخدم هذه الطرق خلاطاً ذا طاقة عالية حتى يقوم بإحتكاك ميكانيكي مع الأرض والماء وهذا الخلط ينتج عنه إحتكاك الجزينات ببعضها فى ظروف صلبة ينتج عنها تفتيت وتفريق الحبيبات ويزيل التفتيت طلاء حبيبات الأرض المفردة وينتج حبيبات ذات سطوح مفرقة ناتجة من تفتيت الجزيئات المتجمعة ويمكن إستخدام آلة للتفريق والأحتكاك فى علبة غسيل التربة بعد إزالة الحبيبات ذات الحجم الكبير .

وإحتكاك أرض شديدة التلوث قد يركز الملوثات فى حبيبات التربة أو يفصل حبيبات الأرض من سطح المعدن وبالتالي يزيد تأثير الفصل عن طريق كثافة الحبيبات ، والإحتكاك الشديد مع الفصل الآلي .

الطرق الفيزيائية المتكاملة :

المعالجة بالطرق الفيزيائية تلائم بشكل عام وحدات تجهيز المعامل فهذه العمليات تستخدم الفروق بين حجم الحبيبات وكثافتها وسطوحها وخواصها الأخرى لتحقيق الغسيل .

تأثير إضافات كبريتات الزنك وكبريتات الحديد على منجنيز الأرض

أوضحت النتائج أن إضافات كبريتات الزنك إلى الأراضي الرسوبية قد زادت المنجنيز الذائب فى الماء + المتبادل وسهل الاختزال والمستخلص بواسطة EDTA ونتج نفس الإتجاه فى حالة الأرض الجيرية غير أنه فى حالة المستخلص بواسطة خلات الأمونيوم أتجه المنجنيز نحو الإنخفاض .

والزيادة فى منجنيز الأرض قد تعزى لزيادة تركيز الزنك المضاف الذي يمكن أن يحل محل المنجنيز في مواقع التبادل وإستخدم (Rasi A. and Miller 1963) كبريتات الزنك لإستخلاص المنجنيز باعتبار أن الزنك يستطيع أن يحل محل المنجنيز فى التكوين العضوي وكان معامل الإرتباط بين المنجنيز الذائب + المتبادل وسهل الإختزال والمستخلص EDTA فى الأراضي الرسوبية + ٠,٤٥ و+ ٠,٧٥ و+ ٠,٧٩ على التوالي ، بينما فى حالة الأراضي الجيرية كان -٠,٨٦ و+ ٠,٨٦ و+ ٠,٧٥ على التوالي .

وأوضحت النتائج أن إضافات أملاح الحديدوز إلى الأراضي الرسوبية أو الجيرية قد زادت جميع صور المنجنيز المستخلص وكانت الزيادة فى حالة الأراضي الرسوبية أعلى منها فى حالة الأراضي الجيرية .

وأملاح الحديد قد يمكنها أن تؤثر على مقدار منجنيز الأرض الميسور للنبات فإضافات من أملاح الحديدوز إلى الأرض يمكنها أن تختزل المنجنيز الثلاثي Mn^{3+} والرباعي Mn^{4+} إلى المنجنيز الثنائي وهو أكثر يسراً للنبات .

ووجدت Boken أن يسر المنجنيز الأرضي والمضاف قد زاد عندما أضيفت كبريتات الحديدوز إلى الأرض ووجدت أن كبريتات الحديدوز يمكنها أن تعمل

كعامل إختزال فى المحاليل القاعدية التأثير ومن الطبيعي إعتبار أن تأثير المنجنيز الذي لوحظ فى تجارب القصارى نتيجة إضافة كبريتات الحديدوز ناتج أساسياً من إنطلاق المنجنيز الميسور نتيجة إختزال أكاسيد عالية وأشارت إلى أن تأثيراً مماثلاً على المنجنيز يوجد عند إستخدام عامل مختزل مثل هيدروكوينون وأوضحت أن مقادير المنجنيز التي إنطلقت من الأرض بواسطة مقادير مكافئة من كبريتات الحديد والهيدروكوينون كانت متقاربة ، وبالتالي فمن الناحية الزراعية يمكن أن يخفض تأثير نقص المنجنيز فى الأرض المحتوية على مقادير عالية من المنجنيز المختزال بإضافة كبريتات الحديدوز .

تأثير البوتاسيوم على يسر المنجنيز للنباتات :

أوضح (Quellelle and Cheng, 1668) أن كلوريد وكبريتات البوتاسيوم قد زادت إمتصاص البطاطس للمنجنيز وزادت شدة أعراض التسمم بالمنجنيز بينما أدت كربونات البوتاسيوم إلى نقصها وحصل جاكسون على نفس النتائج عام ١٩٦٦ على نبات الذرة السكرية كما إتضح (لبول و جون) أن زيادة إضافة البوتاسيوم قد زادت نسبة المنجنيز وبالتالي يمكن القول إن أحد وظائف البوتاسيوم هى زيادة حركة المنجنيز فى النبات ووجد ماندل و Tttewari (١٩٧٠) أن زيادة إضافات البوتاسيوم فى تجارب القصارى ونباتات فول الصويا فى أرض عوملت بكربونات الكلسيوم (Lime) وأخرى لم تعامل به فى أرض رملية حامضية لم يكن له تأثير معنوي على محتوى النبات من المنجنيز ولكنه خفض محتوى النبات من المولبينيوم .

إدمصاص الرصاص في الأرض* :

أضيفت تركيزات متزايدة من الرصاص في صورة نترات الرصاص وتم إتزانها مع عينات من ثلاث أراضي مختلفة تحت ٣ درجات حرارة مختلفة . ثم قدر الرصاص المتبقي في المحلول ومنه ـ بالطرح ـ عرف مقدار الرصاص المدمص ووفقت معادلات لانجومير وفرندليخ مع النتائج .

١- وقد إتضح أن كلا المعادلتين تمثل إدمصاص الرصاص في الأراضي .

٢- تزايدت قيمة K_f فى معادلة فرندليخ التي تمثل السعة الإدمصاصية للأراضي مع زيادة درجة الحرارة وكانت بين ٣١,٨ ، ٧٢,٣٤ ملليمول رصاص/١كجم أرض .

وكانت قيمة n في المعادلة أيضا من ٢,٠٤ إلى ٢,٧٢ للأراضي الثلاثة وباستخدام معادلة لانجومير كانت قيم "b" التي تمثل السعة الإدمصاصية العليا للأرض ووجد أنها ٤٣٥,٧٣ ، ٧٧٣,٥٨ ملليمول/كجم أرض .

وكانت قيمة "b" للأرض الغنية بكربونات الكلسيوم أعلى من قيمتها في الأرض الرملية وذلك لأن كربونات الكلسيوم بالأرض قد ترسب كربونات الرصاص . وقد إرتفعت قيمة "b" وهى السعة الإدمصاصية العليا بارتفاع درجة الحرارة للأراضي الثلاث .

---

* إعتمدنا فى عرض هذا الموضوع على رسالة الدكتوراة الخاصة بالسيد د. جمال محمد الشبينى بإشراف أ.د. عبد المنعم بلبع و أ.د. السيد أحمد الخطيب (١٩٨٩) .

وبالنسبة لقيمة "K" التي تدل على إتجاه تزايد إدمصاص الكاتيون على سطح الأرض بزيادة درجة الحرارة لكل أرض وقيمة K للأرض الغنية فى كربونات الكلسيوم كانت أعلى فى الأرض الطينية والأرض الرملية وتراوحت بين ٠,٠٠٩ و ٠,٠٨٦ ويمكن حساب السعة الإدمصاصية العليا من معادلة لانجومير وهو ما يعتبر ميزة لهذه المعادلة .

دراسة كينتيكية Kinetics الإدمصاص :

قام الشبينى (١٩٨٩) بدراسة حركة إدمصاص الرصاص على الأراضي الثلاث بعد معاملتها بستة مستويات من الرصاص (٠,٢١ ، ٠,٤٨٣ ، ٠,٩٦٥ ، ١,٩٣٠ ، ٣,٨٦١ ملليمول رصاص/لتر مدداً متتابعة من دقيقة واحدة حتى ٢٤ ساعة حتى الوصول إلى حالة الإتزان لكل أرض وأجرى ذلك على درجات حرارة مختلفة (٢٥ ، ٣٥ ، ٤٥°م) ووفقت معادلات رياضية مختلفة على النتائج التي حصل عليها .

وإتضح أن أكثر المعادلات نجاحاً لوصف كينتيكية (حركية) إدمصاص الرصاص في الأرض هي معادلة الرتبة الأولى First order equations حيث أنها كانت أقل المعادلات المستخدمة في الخطأ القياسي .

زاد معدل إدمصاص الرصاص بزيادة درجة الحرارة وأنخفض بزيادة التركيز الإبتدائي المستخدم . زاد الإدمصاص في الأرض الغنية بكربونات الكلسيوم عنه في الأرض الطينية والرملية حيث تراوحت قيمة معامل الإدمصاص على النحو التالي :

الأرض الغنية بكربونات الكلسيوم	٣,١٦ × ١٠$^{-3}$	و	٨٧,٨٨ × ١٠$^{-3}$	لكل دقيقة
الأرض الطينية	٢,٤٢ × ١٠$^{-3}$	و	١٥,٠٣ × ١٠$^{-3}$	لكل دقيقة
الأرض الرملية	١,٤٦ × ١٠$^{-3}$	و	٨,٤٨ × ١٠$^{-3}$	لكل دقيقة

وفـي دراسـة كينتيكيـة Kinetic حركـة إنطـلاق الرصـاص مـن الأرض desorption kinetics أستخدم الشـبينى محلـول نـترات البوتاسـيوم ٠,١ مـول وأستخدمت نفس المعادلات السابقة في إختبار الإدمصاص وإتضح من النتائج :

١- إدمصـاص الرصـاص علـى الأرض الغنيـة بكربونـات الكلسيوم تفـاعل غـير عكسي حيث لم يتمكن من إسترجاع الرصاص المدمص وقد يعزى ذلـك إلـى إحتمال ترسيب كربونات الرصاص .

٢- نجحت معادلة الإنتشار ـ الرتبة الأولى في وصف حركية إسترجاع الرصاص مما يدل علـى أن للإنتشـار دوراً فـي حركـة إنطـلاق الرصـاص مـن سـطوح حبيبات الأرض .

حسبت بعض مؤشرات الديناميكيـة الحراريـة لتفـاعلات الإدمصـاص وعكـس الإدمصـاص حسب Thermodynamic parameters لتفـاعلات الإدمصـاص وعكس الإدمصاص باستخدم معادلات $\Delta S, \Delta H, \Delta G, E_a$ وذلك بالنسبة لتفاعلات الإدمصاص وعكس الإدمصاص وأظهرت النتائج الآتي :

١- زيـادة جهـد التنشـيط E_a لتفـاعلات الإدمصـاص عنهـا فـي تفـاعلات عكـس الإدمصـاص .

٢- قيم ΔG بالنسبة لتفاعلات الإدمصـاص وعكـس الإدمصـاص قيـم موجبـة وتراوحت بين ٨١,١٦ و ٨٩,٢٠ كيلو جول/مول .

٣- من قيم ΔH بالنسبة لتفاعلات الإدمصاص إتضح أن التفاعلات هـي تفـاعلات ماصـة للحـرارة بعكس تفـاعلات عكس الإدمصـاص فهـي تفـاعلات طـاردة للحرارة .

إستخلاص الرصاص الميسور للنبات :

أستخدمت في هذه الدراسة ٢٤ عينة سـطحية مختلفـة الخـواص ومـن منـاطق مختلفة وأستخلصت العينات باستخدام سـبعة مسـتخلصات هي نـترات البوتاسـيوم

١ جزيئي (1 mol) - حامض نيتريك جزيئى :

$1M\ NH_4HCO_3$ - 0.005 DTPA 0.1M EDTA , OM DTPA - M1 .1M NH_4 OAC

وزرعت حبوب الفول والقمح في كل من الأراضي السابقة (بدون إضافة الرصاص ومع إضافة الرصاص) بطريقة مشابهة لطريقة نيوباور ثم قدر الرصاص في النباتات بعد ٢١ يوم من الزراعة وعوملت القيم المتحصل عليها بالمستخلصات المختلفة والممتصة بواسطة النباتات عدة معاملات رياضية .

وأوضحت النتائج :

١- الرصاص المستخلص بواسطة حامض النتريك 1M كان أعلى كمية من الرصاص بالمقارنة مع المستخلصات الأخرى المستخدمة وذلك فى حالة الأرض غير المعاملة بالرصاص بينما المستخلصات - $1M\ NH_4\ NO_3$ DTPA, 0.00 OM DTPA, 0.1 M DTPA قد إستخلصت كميات أعلى من الرصاص بالمقارنة مع المستخلصات الأخرى وذلك فى حالة الأرض المعاملة بالرصاص .

٢- أتضح وجود علاقة ذات أهمية بين قيم الرصاص المستخلص وبعض خواص الأرض أهمها المادة العضوية وكربونات الكلسيوم والكاتيونات المتبادلة .

٢- أمكن إستخدام معادلات الارتداد المتعدد للتنبؤ بالكمية المستخلصة لكل مستخلص من معرفة خواص الأرض وكانت المعادلة الخاصة بمستخلص DTPA هى أفضل المعادلات.

٤- كانت قيمة الرصاص التي إمتصها الفول أعلى من نظيرتها في نبات القمح .

٥- أمكن باستخدام قيم مستخلص $1M\ HNO_3$, DTPA التنبؤ بحوالي ٧٠٪ من الرصاص الممتص بواسطة نبات القمح أما في الفول فقد أمكن التنبؤ بحوالي ٧٠٪ من الرصاص الممتص بالمستخلص بواسطة 005 MDTPA, . 1M NH_4 OAC

المعادلات التى تمثل الرصاص المستخلص من الأراضى المعاملة بالرصاص وغير معاملة

المعاملة بالرصاص		المعادلة	الارتباط
صفر	١ مولا نتريك	= ١٢,١٦٨ − ٣,٢٠١٩ M + ٠,١٩٩٥ سلت	٠,٥٤٠ **
٢٠٠	١ جزيئى نتريك	= ١١٦,٣٨١ + ٧,٩٧٣ pH − ٣,٤٥٤ كا ك أ	٠,٩٠٠ **
٠,٠	١ جزيئى بون أم	= ٣,٠٥٩ + ١,٧٥ مادة عضوية − ٠,٠٤١٢ فو	٠,٦٨٠ **
٢٠٠	١ جزيئى بون أم	= ٠,١٢٠ + ٠,٠٩٢ توصيل كهربائى + ٠,١٦٠ لو	٠,٦٢ **
٠,٠	١ جزيئى NH_4 OAC	= ٠,٨٥٧ + ٠,٣٣٩ مادة عضوية + ١٠,١٢ مادة عضوية	٠,٧٢٠ **
٢٠٠	١ جزيئى	= ٢,٢٣٦ − ٠,١١٢ ص + ٠,٢٠٩	٠,٦٦٩ **
٠,٠	١ جزيئى DTA	= ١٣,٧٧٩ − ١,٣٨٩ pH + ٠,٠١٨ clay	
٢٠٠	١ جزيئى DTA	= ١٥٢,٤٢٩ − ٠,٩٩١ Ca CO_3 − ١١,٨٠٥ OM	٠,٦٨٣ **
٠,٠	0.000M DTPA	= ٠,٧٨٥ + ٠,٣١٣ OM + ٠,٠٠٩ clay	٠,٧١٥ **
٢٠٠	0.000M DTPA	= ١٥٣,٦٧٩ − ١,٢٦٢ OM ٢,١٢٣ Ca	٠,٨٨٠ **
٠,٠	DTPA + NH_4 NCO_3	= ١,٢٣١ − ٠,١٦٧ EC + ٠,٩٥٦ OM	٠,٦٩٠ **
٢٠٠	DTPA + NH_4 NCO_3	= ١٤٣,٧٨٧ − ٢,٠٦٧ Mg + ١٠,٨٨٤ بو	٠,٥٧٠ **

Significant at 0.05 and 0.1 respectively
K exch. K, Mg : exch. Mg Ca : exch. Ca
P Na HCO_3 exch. acceptable

المعالجة الحيوية :

أصبحت هذه الطريقة شائعة للتخلص من الملوثات العضوية فاستخدام الكائنات الدقيقة لتحويل الملوثات المعدنية مثل Se لقيت إهتماماً كبيراً فى الوقت الحالي لمعالجة الأرض الملوثة وتؤدى المعالجة الحيوية إلى تغيير حالة أكسدة Se ليتحول إلى صور أقل يسراً للنباتات أو إلى تساميه (تطايره) أو ترسيبه .

وعرف Se بأنه يتحول إلى حالات عديدة من الأكسدة والإختزال تنتج عن الكائنات الدقيقة التى تؤثر مباشرة فى حالة الأكسدة وفى سلوكه فى البيئة .

وطبيعة إختزال Se يمكن أن تكون بحيث أن اختزال مركبات Se كطرف إلكترون مستقبل فى تمثيل الجهد energy metabolism أو أن يكون تمثيلاً عندما تختزل مركبات Se ويستخدم كمصدر غذائي ويمكن إعتبار (Mc Cready *et al*., 1966) أول من أقترح أن إختزال السيلينات Selinite إلى عنصر Se عن طريق الإختزال غير التمثيلي يمكن أن يكون آلية مساهمة لأنها تمكن السالمونيلا من مقاومة تركيزات عالية من السيلينايت أكثر من الكائنات الدقيقة الأخرى وآلية الإحتمال والمقاومة لتركيزات Se بالنسبة للكائنات الدقيقة التى عزلت من أراض ذات Se عالى كانت قدرة هذه الكائنات الدقيقة على إختزال Se إلى حالة العنصر ومن بين الكائنات الدقيقة التى يمكن عزلها من أرض طينية وطميية بنسبه ١١٪ الفطر و٤٨٪ أكتينوميسيتس actinomycetes و١٧٪ بكتريا قادرة على اختزال السيلينايت Selenite إلى عنصر Se وأشار (بوسينيا وإسكندر ، ١٩٧٢) إلى أن إختزال مركبات Se نتيجة نشاط ميكروبي قد زاد بإضافة مصدر كربونى ولم يلاحظ نشاط كيميائي مماثل فى الأراضى المعاملة بالبخار .

ونتيجة للتشابه الكيميائي بين السيلينيوم والكبريت فكثير من التحولات الكيميائية الحيوية للسيلينيوم Se اعتبرت تفاعلات غير متخصصة توصلها إنزيمات ذات صلة بالكيمياء الحيوية للكبريت على أي حال فقد وضح الآن أن بعض الكائنات الدقيقة قد أنتجت آليات كيميائية حيوية لا تتصل بالكبريت ليستخدم Selenate وهى أكثر الصور الأهم من Se المؤكسدة فى الطبيعة كطرف إلكترون مستقبل وقد أوضح Orem land وزملاؤه (١٩٩١) أن Selenate البكتريا التى تتعيش مع سيلينات قليلة فى الطبيعة وتعمل حتى فى أراضٍ زائدة التمليح وتفاعلات الإختزال لا تتأثر بتركيزات الكبريتات على أى حال إذا أختزلت السيلينات Selenate بالكبريتات فإن تواجد الكبريتات يمنع اختزال السيلينات .

وعزل Thauera selenatis من ماء الصرف الملوث بالسيلينيوم فى كاليفورنيا (سان يواقيم) هو الموقع الذى تم فيه دراسات مكثفة للكبريتات المختزلة ودراسات الميكروبات المختزلة للسيلينات وهى تحتفظ بالجهد للنمو بإدماج الخلات المؤكسدة مع إختزال السيلينات Selenite أساسياً إلى السيلينيوم فى وجود السيلينات والنترات الناتجة من إختزال السيلينات إلى عنصر Se .

ويوجد ميكروب غير هوائي آخر يتنفس ألـ Selenate يعرف بـ SES-3 وينمو فى بيئة خاصة مع اللاكتات Lactate كإلكترون معطى والكترون مستقبل .

ومن نتائج الدراسات التى أجريت خلال السنوات الأخيرة أُقترحت عدة تقنيات للمعالجة الحيوية للسيلينيوم .

ويرى بعض الباحثين أنه من الصعب مقارنة تأثير تقنيات مختلفة لإختلاف الظروف على أي حال فالمظهر العام هو معاملة الماء الملوث قبل التخلص منه وتتضمن معاملة أولية كخطوة لإزالة أنيونات النتروجين الأوكسجينية فيمرر الماء على نظام يحتوى ميكروبات تختزل السيلينات Selenate وبعد تقييدها فإن هذه

التقنيات لها قدرة بحيث يمكن أن تكون إقتصادية وطريقة المعالجة الحيوية التى اقترحها Macy عام (١٩٩٩) توفر تحسيناً لطريقة Squire وزملاؤه (١٩٨٩) ويتكون من السيلينات فى وقت واحد باستخدام إنزيم إختزال طرفي مختلف وفى الظروف الملائمة فى مفاعل حيوي (من ناحية الـ pH وتركيز الأمونيا) فى ٢٨٦ يوماً و Thselenatis أختزلت السيلينات و السيلينت Selenite فى ماء الصرف المحتوى على ٣٥٠-٤٥٠ Se mg /لتر إلى تركيز متوسطه ٥ Se mg/لتر وأختزلت النترات من تركيز ٢٦٠-٢٨٠ مجم N/لتر إلى ١مجم N/لتر والعملية ذات درجات من المعالجة الحيوية وتستمر إزالة السيلينيوم وإستخدام البكتيريا والفطر Algal-bactecial Se removal ABSRS لإزالة Se والنترات من ماء الصرف وقد إقترحها Lunquist (١٩٩٩) والنظام مسجل بأسم Oswald Process ونمو الألجى الهوائى يزيل النترات إلى أقل من ١٠مجم N/لتر فى وحدة anoxic فى معلق الكتلة قبل إضافة Fe Cl_3 كلوريد حديديك لترسب ألـ Se فى ماء الصرف بإختزاله من ٢٠٠ mg/لتر إلى ٧-١٢ mg/لتر وقد سجل Cremland أيضاً طريقة أخرى وفى طورها الأول يزيل الألجى تركيز النترات فى الماء الملوث إلى أقل من ١ ملليمول فى ظروف هوائية ثم يمرر الماء على مفاعل حيوي يحتوى anoxic سيلينات بكتريا قادرة على إستخدام السيلينات فى التنفس الجيد وتختزل السيلينات إلى Se راسب وعموماً فإن تركيزات Se أعلى من ٥٠مجم/لتر فى صورة سيلينات قد تم إختزالها إلى أقل من ٠,٢مجم/لتر فى ٧ أيام من الحقن .

وتعتمد طريقة Owens (١٩٩٧) على إستخدام الإختزال غير الهوائي للسيلينات إلى عنصر Se ولا يتم إختزال Se إلا بعد إستهلاك النترات وبعد إستهلاك النترات يحدث إختزال Se على درجات من السيلينات إلى السيلينيت إلى عنصر Se .

معالجة التلوث باستخدام النباتات :

إستخدام النباتات لمعالجة تلوث الأراضـي بالعناصر الثقيلة تقنية حديثة ذات إحتمالات لتنظيف المواقع الملوثة ، وقد إتضح أن هذه التقنية ذات أهمية سواء على مستوى التجارب أو على نطاق واسع وتلائم أكثر المواقع ذات التلوث غير العميق (أقل من عمق ٥ م) والملوثات المضادة للماء hydrophobic مثل مركبات BTEX (Benzene Toluene Ebenzene and Xylene ethy) من المذيبات المكلورة Chloronated ومركبات فضلات ذخيرة ammunition أو الزيادة من المغذيات .

آليات المعالجة النباتية :

يعالج التلوث بواسطة النباتات عن طريق أربع آليات :

أ – الإمتصاص المباشر والتراكم ونتح المركبات العضوية الطيارة .

ب- إنطلاق العصارة release والأنزيمات .

ج- الإسراع بمعدنة سطح تلامس منطقة الجذور بالتربة .

إستراتيجيات المعالجة بالنباتات :

أوضح هوانج وزملاؤه (١٩٩٧) أن المعالجة النباتية تتكون من ٣ إستراتيجيات :

- الاستخلاص النباتي :

إستخدام نباتات تجمع العناصر التي يمكن أن تنقل وتركز العناصر من الأرض إلى الأجزاء القابلة للحصاد من الجذور والمجموع الخضري فوق سطح الأرض .

- التثبيت النباتي :

إستخدام النباتات فى معالجات الأرض يخفض يسر العناصر الثقيلة السامة فى الأرض لمنع دخولها فى الماء الأرضي وسلسلة الغذاء .

- الحـذق :

إستخدام جذور النبات لامتصاص وتركيز وترسيب العناصر السامة من المحلول الأرضي الملوث .

حدود الطريقة :

يواجه الباحثون العاملون فى مجال المعالجة النباتية بعض إحتمالات تحدد هذه الطريقة ، فهم لا يزالون محتاجين لتأكيد أن الملوثات التى يمكن أن تتراكم فى الأوراق تتخلص منها خلال التساقط فى الخريف أو تجمع فى خشب الوقود وقد يصعب إيجاد النمو الخضري نتيجة السمية فى الأرض أو تحرك الملوثات من الموقع بالإرتباط مع عصارة النبات وهى حالة مثيرة للإهتمام غير أنه حتى اليوم لم تلاحظ هذه المشكلة .

فى بعض الحالات قد تؤدى بعض الموانع إلى عدم السماح للملوثات بأن تظل فى مواقعها حتى لو منع الغطاء النباتي الأرضى فالعلاج النباتي مؤثر فى المواقع غير العميقة الملوثة حيث يمكن معاملة المغذيات والملوثات العضوية فى منطقة الجذور بواسطة إمتصاص الجذور ولو أن مواقع عميقة ومواقع من الماء الأرضي وملوثات الماء الجوفي العميق أو تجمعات الماء المنصرف يمكن معالجتها بضخها وباستخدام الري بالتنقيط فى حالة زراعات الأشجار .

وقد أتضح أيضا أن إنحلال المواد العضوية ذات الصلة بإنزيمات النباتات سريع حتى أن إنطلاق الكيماويات من الأرض قد يصبح عاملاً محدداً ومدققاً ولذا فإن العلاج بالنباتات قد يحتاج إلى وقت أكثر لتحقيق تنظيف المواقع أكثر من الطرق البديلة (الحفر والنقل والردم) خصوصاً بالنسبة للملوثات المضادة للماء التي ترتبط بقوة مع سطوح حبيبات الأرض .

تجميع العناصر فى النباتات :

درس تجميع العناصر فى تجارب حقلية وفى الأوعية فى شمال فرنسا بجوار مصانع صهر المعدن فى أوبى Auby بفرنسا (Anderson *et al.*) وفى نيوزيلندا ويذكر أندرسون وزملاؤه أن النباتات التي أستخدمت فى هذه الدراسات هى :

و Arrhena therum elutias و Berkheya Coddi Silene huimilis
Cardaminopris balleri و brassica juncea و Thlaspi caerulescens.

ويعرف أندرسون وزملاؤه تجميع العناصر فى النباتات بأنه تقنية أستقرت فى المراجع كوسيلة لعلاج الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة وهذه الوسيلة تعتمد على استخدام نباتات عرف عنها إنها مجمعة للعناصر وهى النباتات التي تجمع فيها من العناصر نحو ١٠٠مرة قدر ما تجمعه النباتات التي لا تجمع العناصر النامية تحت نفس الظروف .

والنباتات المجمعة للعناصر نباتات ذات معدل نمو بطئ وقليل مما يؤدى إلى بطء معدل إمتصاص العناصر وبالتالي التخلص من تلوث الأرض والنباتات المجمعة للعناصر تستطيع أن تجمع عدداً محدوداً من العناصر ويوجد العديد من العناصر لم يعرف أنه يوجد نباتات لها القدرة على تجميعها .

من أجل ذلك فإن تقنيات معالجة تلوث الأراضي بالعناصر باستخدام النباتات المجمعة بها وذلك بإضافة المادة الكيميائية إلى الأرض التي تقوم بإذابة العنصر المقصود غير الذائب وآلية إمتصاص العنصر المذاب لازالت موضع نقاش فالعنصر "المحلوب" chelated كله يمكن أن يمتص بواسطة الجذور ثم ينقل إلى الجذع أو أن العنصر المحلوب يمكن أن ينحل عند تلامس الجذور مع سطوح حبيبات التربة وبالتالي يمتص أيون العنصر منفرداً.

وقد نشر تجميع العناصر أولاً عن تجميع الرصاص فى نبات الـذرة باستخدام صورة ذات بروتون Protonated form من مادة الخلب Ethylene (EDTA) Diamin Thelatiny agrnt acetiacid وأحدث إضافة لقائمة المواد التي تزيد تجمع العناصر هى الذهب ولم يوجه جهد هام إلى طور العنصر الثقيل الذي يلوث البيئة .

التعرف مسبقاً (التنبؤ) بتأثير العناصر على الأنواع الحية والجماعات والنظم البيئية غير ممكن فى الوقت الحاضر لنقص الفهم الكمي للعوامل التي تؤثر على يسر هذه العناصر . فاليسر للنباتات يحتاج لمعالجته بطريقة ديناميكية مبنية على العملية الكيميائية الفيزيائية .

ويذكر Peijnenburg أن جودة الأهداف البيئية بالنسبة للمواد السامة تتبع من مخاطر التفكير حيث تعنى المخاطر مدى الأثر الضار وهى الهدف من تقويم مخاطر التسمم البيئي للتفريق بين الأرض والرواسب التي قد تنتج أو لا تنتج آثاراً.

وفى حالة العناصر تختلف تركيزاتها الكلية في الأراضي والرواسب ولا تستجيب الكائنات للتركيزات الكلية ولذا فعوامل جودة الأرض المبنية على التركيزات لا يتوقع منها أن تتنبأ بالآثار الحيوية والكمية الكلية من أية مادة لا تعنى أنها سامة لأنها قد تكون جزئياً غير ميسورة لإمتصاص الأحياء لها . وهذا قد لا يكون ذا أهمية إذا كان اليسر عاملاً ثابتاً غير أن عدداً من خواص الأرض يؤدى إلى درجة يسر شديدة التغير للمركبات بالنسبة للأحياء في مختلف أنواع الأرض ولذا فمن الضروري أخذ هذه الإختلافات فى الإعتبار حتى يمكن تحسين درجة التنبؤ وبالنسبة للمركبات العضوية المضادة للماء فقد تحقق ذلك إلى حد كبير وتأكيد ذلك بإيجاد طريقة لجعل العنصر الملوث تركيزاً عادياً بالنسبة للكربون

العضوي الموجود فى النظام وبالنسبة للأراضي كان التفكير قليلاً فى العوامل التي تؤثر على يسر العناصر ومن الضروري إيجاد طرق تصف وصفاً كمياً ووصفاً للإختلافات فى اليسر .

النباتات ذات قدرة خاصة لتجميع العناصر :

الهدف من الإستخلاص بالنباتات هو خفض مستويات العناصر فى الأرض إلى مستويات مقبولة فى خلال فترة زمنية مقبولة ولتحقيق هذا الهدف تحتاج إلى إستخدام أنواع من النباتات أو أصنافها ذات قدرة على تجميع العناصر بمقادير هامة (١٪ فى الأوراق) وتنتج أكثر من ٢٠طن /هكتار سنوياً وهذه الإشتراطات تتوفر فى نباتات مثل :

Pisum sativam, Helianthus annus, Brassica juncea, Thlaspirotundifoliam

وأقترح Baker أن يسمى هذه النباتات *Hyperaccumulators* التي تستطيع أن تركز النيكل إلى أكثر من ١٠٠٠ميكروجرام /جم (٠,١٪) فى أوراقها الجافة .

وهذا الحد (١٠٠٠ميكروجرام/جم) أستخدم أيضاً ليحدد الإمتصاص غير العادي من النحاس والكوبلت والرصاص بينما بالنسبة للزنك والمنجنيز يرتفع هذا الحد إلى ١٠٠٠٠ميكروجرام /جم (١٪) لإرتفاع التركيزات الأساسية bakground لهذه العناصر أما بالنسبة للكادميوم فتركيز ١٠٠ميكروجرام /جم فى الورقة الجافة يعتبر نادراً وقد أستخدم ليمثل التراكم العالي .

تطبيق المعالجة النباتية :

أوضح Kumar أن جميع حاصلات جنس Brassica المختبرة قد جمعت الرصاص وأن بعض هذا الجنس جونسيا juncea ذو قدرة عالية لتجميع

الرصاص فى الجذور وينقلها إلى المجموع الخضري (١٠٨٣ مجم رصاص/جم مادة جافة فى الجذور و ٣٤,٥ مجم رصاص/جم مادة جافة فى الأوراق) .

وكانت نباتات *Brassica juncea* و *Hellianthus annus* قادرة على تركيز الكادميوم السداسي والكادميوم والنيكل والزنك والنحاس فى الأوراق بتركيزات ٥٤ و ٥٢ و ٣١ و ١٧ و ٧ مرات على التوالي من المحلول المحتوى على الكبريتات والفوسفات كسماد وهذه الأرقام بالنسبة للبراسيكا جونسيا ٦١ و ٥١ و ٣٣ و ١٥ و٩ مرات على التوالي بالنسبة لعباد الشمس *Hellianhus annas* فحاصلات Brassica وعباد الشمس Heliantuhus ذات قدرة عالية لتمتص العناصر الثقيلة من الأرض وتنقلها وتركزها في جذورها .

تنفيذ المعالجة النباتية :

أوضح Kumor أن جميع حاصلات الـ Brassicas المختبرة قد جمعت الرصاص ولو أن بعض أصنافها كانت أشد من الأخرى فى تجميع الرصاص فى جذورها ونقله إلى المجموع الخضري (١٠٨,٣مجم رصاص لكل ١ جم مادة جافة من الجذور ونحو ٣٤,٥ مجم رصاص ١جم مادة جافة من المجموع الخضري) .

والنوعان *Brassica ymcex* و *Hellianthus amnus* كانت قادرة على تركيز الكرميوم والكادميوم والنيكل والزنك والنحاس فى المجموع الخضري بمعدلات ٥٤ و ٥٢ و ٣١ و ١٧ و ٧ مرات على التوالي من محلول محتوى على الكبريتات والفوسفات كسماد وهذه الأرقام بالنسبة للبراسيكا جونسيا ٦١ و ٥١ و ٣٣ و ١٥ و ٩ مرات على التوالي بالنسبة إلى الهيانتوس أنس .

والمحاصيل المرتبطة بالبراسيكا وعباد الشمس ذات قدرات غير عادية لتمتص العناصر الثقيلة من القسم الصلب من الأرض ثم تنقلها وتركز هذه العناصر فى جذورها .

وقد وجد سولت وزملاؤه (١٩٩٧) أن لبادرات نبات المسترده الهندي الذي نما فى محلول مهوى كانت قادرة على تجميع مختلف المعادن من ماء أضيف إليه الملوثات أعلى من التركيزات التي تحدث فى حالة التلوث البيئي العادي فقد ركزت البادرات العناصر الثنائية (الرصاص السترونتيوم والكادميوم والنيكل) بمعدل ٥٠٠-٢٠٠ مرة كما ركزت العناصر الأحادية مثل السيزيوم والعناصر المتعددة للتكافؤ مثل الكادميوم ١٠٠-٢٥٠مرة من الماء الملوث صناعيا والمحتوى أيونات الكلسيوم والمغنيسيوم والبوتاسيوم والكبريتات والنترات كما أزالت البادرات أيضا الكادميوم من الماء الملوث بمعدل تركيز واسع .

ووجد دوشنكوف وآخرون (١٩٥٥) أن جذور عديد من النباتات النامية فى المحاليل hydroponics مثل المسترد الهندي Brjunun وعباد الشمس Hellianthus annus وحشائش مختلفة قد أزالت العناصر السامة مثل Ni و Pb و Zn و Cu وCd وCv^{7+} من محاليل مائية ، وأزالت جذور Bjuncen هذه العناصر بمعدل ١٣١-٣٦٣ مرة (بالنسبة للوزن الجاف) فوق التركيزات الأصلية للمحاليل.

ووجد Blaylock وزملاؤه أن تركيز المعادن فى المجموع الخضري فى النباتات التي تركز العناصر بشدة يمكن تقويتها باستخدام المعقدات الإصطناعية للأرض لتنشر تجمع الكتلة الحيوية وإمتصاص العناصر .

وأوضح Lasat وآخرون (١٩٩٨) أن الجذور الحمراء لنبات Amaraislws retrofbxis pigweed وهو نبات ذو قدرة عالية على إستخلاص السيزيوم من الأراضي الملوثة ويبدو أن هذه القدرة غير عادية بالمقارنة مع النباتات الأخرى مثل المسترد الهندى وفاصوليا تبارى Tepary .

ووجد Ebbs وآخرون (١٩٩٧) أن البراسيكا كانت أشد تأثيراً فى إزالة الزنك من الأرض من نبات Thlarp : Caerulescene فكانت إزالة الكادميوم مقارنة بالنسبة للنبات Tcaerulesons وأنواع البراسيكا وهذا الإختلاف فى الشدة يرجع أساسياً للإنتاج الكبير للكتلة الحيوية فى حالة البراسيكا فى فترة زمنية قصيرة نسبياً وأنتجت أنواع البراسيكا نحو عشر مرات من الكتلة الحيوية وأوضح دوشنكوف Dushenkov وآخرون (١٩٩٧) أن جذور النباتات الأرضية يمكن إستخدامها بكفاءة لإزالة اليورانيوم من مياه المجارى المائية وقد أمكن لبعض نباتات عباد الشمس ذات قدرة عالية على إمتصاص اليورانيوم وقد أتضح بعد أن أختبرت لمعاملة المياه الملوثة وركز جميع اليورانيوم المزال من الماء فى الجذور ومعاملات التجميع الحيوي على أساس نسبتها لتركيزات اليورانيوم فى الجذور بالنسبة لتركيزاته من الماء وصلت إلى ٣٠٠٠٠ .

وتوجد مزايا متعددة فى إستخدام تجميع العناصر فى النباتات لإزالة المعادن من الأراضي الملوثة بأقل كلفة وإمكان إستخدام أجيال متوالية من النباتات وإمكان إستخدامها فى مدى واسع من العناصر السامة والمشعة وبأقل إضطراب ممكن فى البيئة وتجنب المخلفات الثانوية وكذا قبول المجتمع لها .

ونشير فيما يلي إلى الدراسة التي قام بها الخطيب وزملاؤه (٢٠٠٠) فى هذا المجال فأستخدموا نوعين من الأراضي الجيرية لها خواص متشابهة لكنهما

مختلفتان فى ملحيتهما ، واحدة من منطقة جاناكليس بمحافظة البحيرة ذات EC = ٢,٠٥د س/م والثانية من حوش عيسى من قرية السدفوب البحري بمحافظة البحيرة وكانت ملحيتها EC = ١٠,٨د س/م وجففت العينات ونخلتا خلال منخل ٢مم وخزنت فى علب محكمة ثم وصفت العينات كيميائياً وأضيف لكل عينة ٤٠٠مجم كادميوم فى صورة كد كل٢ ثم شبعتا بالماء وجففت على درجة حرارة الغرفة (٢٥°م) وخلطت جيداً وأجرى الترطيب والتجفيف والخلط عدة مرات لكل عينة للتأكد من الوصول لحالة الإتزان ما بين Kd ١١ المضاف والتربة .

إستنزاف الكادميوم فى الأرض بواسطة نباتات عباد الشمس :

تزيل نباتات عباد الشمس من المحلول الأرضي بكفاءة فى مدى واسع من تركيز الكادميوم فى المحلول الأرضي (٧,٦٦ - ٢٥,٢مجم/لتر) فتركيز الكادميوم فى المحلول الأرضي لأرض جناكليس ٨ ملليمول/كجم EDTA إنخفض من ٢٥,٢مجم/لتر إلى ١٣,٢٤مجم/لتر وقد أزالت نباتات عباد الشمس نحو ٤٨٪ من كادميوم المحلول الأرضي خلال ٨٠ يوماً من الزراعة وفى أرض جناكليس المعالجة بحامض الستريك بمعدل (٢ ميلليمول/كجم) أزالت نباتات عباد الشمس ٥٩,٩٪ من كادميوم المحلول الأرضي خلال ٨٠ يوما من الزراعة وزيادة تركيز الكادميوم فى المحلول الأرضي نتيجة زيادة مستوى حامض الستريك (٨ ملليمول /كجم) زاد إزالة الكادميوم من المحلول الأرضي بواسطة نباتات عباد الشمس ونتائج أرض حوش عيسى أيضاً أعطت نتائج مماثلة . ٠

وبصفة عامة فإن النسبة المئوية للكادميوم الميسور للنباتات والمستخلص EDTPA ونترات المغنيسيوم والكادميوم الموجود فى المحلول الأرضى أمكن إزالته بعد ٨٠ يوماً من الزراعة وقد زاد بزيادة المادة العضوية التي تكون معقداً

مع الكادميوم ومن الواضح أن نباتات عباد الشمس أستنزفت معنوياً الكادميوم القابل لليسر (labile) وهذا المقدار لم يتجدد مباشرة بواسطة حركة المادة الملوثة من مواقع غير قابلة لليسر وأستخدم هامون وآخرون (١٩٩٨) تقنية التجفيف بالعناصر المشعة وأوضح أن نسبة الكادميوم المضاف قد تواجدت فى المقدار غير الميسور فى الأرض وزيادة على ذلك فالدليل على أن الكادميوم يمكن تقييده فى الأرض أدى إلى اقتراح أن تقليل الأضرار الصحية الناتجة عن التلوث الأرضي قد يكون من غير الضروري أن يحقق خفضاً كبيراً لتركيز الكادميوم فى الأرض مادامت المعالجة قد خفضت إستنزافاً للمقدار الميسور من العنصر فى الأرض .

وقد أنهى الخطيب وزملاؤه دراستهم بالآتي :

١- أن العوامل العضوية التي تكون معقدات ذائبة التي أختبرت يمكن أن تمنع عاملين محددين بالنسبة للإستخلاص النباتي للكادميوم من الأرض الملوثة .

٢- الأثر الناتج عن فصل الكادميوم المدمص من الأرض إلى المحلول الأرضي يتوافق مع تركيز الكادميوم فى الجزء الخضري للنبات .

٣- أستنزفت نباتات عباد الشمس الكادميوم الميسور فى الأرض ولم يتجدد هذا الكادميوم الميسور بتحركه من موقع إلى آخر .

٤- من الممكن أن يتراكم الكادميوم فى أوراق النبات فى صورة معقد عضوي وقد أمكن إثبات ذلك بالنسبة للزنك ولو أن مزيدا من الدراسة لازالت مطلوبة لتفهم الآليات التي تدخل فى حركة الكادميوم فى صورة عضوية وتجميعها .

٤- يمكن إستخدام معامل التركيز الحيوي bioconcentration factor (BCF) للدلالة على تراكم العناصر فى النبات وإرتفاع BCF لنباتات عباد الشمس بالنسبة للكادميوم فى تركيزات منخفضة فى المحلول الأرضي ذو أهمية في المعالجة النباتية إذ تكون العملية أكثر إقتصادية كنتيجة لقلة المادة العضوية التي تكون المعقد والتي يجب إضافتها إلى الأرض .

٦- حامض الستريك هو أكثر المواد المعالجة كفاءة في فصل الكادميوم من حبيبات التربة إلى المحلول الأرضي وبدء تراكمه فى النباتات .

٧- لحامض الستريك مزايا متميزة كمعالج للأرض لإستخلاص الكادميوم فهو قابل للإنحلال الحيوي إلى ك أ٢ وماء وإنحلاله السريع يجعله معالجا نموذجيا للأرض كما أن ثمنه منخفض ويمكن الحصول عليه كمنتج صناعي مما يجعل عملية الإستخلاص النباتي كعلاج للأرض الملوثة بالكادميوم إقتصادية .

REFERENCES

Theses :

El-Sayed, Ahmad El-Khatib (1976). Manganese and Zinc Relationships With Soils and Plants. MS.c. Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alex., Egypt. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba.

Ahmad Yehia Galal El-Deen Sabet (1970). Iron Relationsbips with Soils and Plants. MS.c.Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alexandria. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba.

M. Ahmad El-Mahdy (2000). Phytoremeliation of Soil-Contaminated with Cadmium. MS.c. Thesis, Submited to the Graduate Division of the Univ.of Alexandria. Advisors Com. El Sayed A. El-Khatib and A. Monem Balba.

Gamal M.H. El-Shebiney (1989). Lead Relationships with Soils and Plant. Ph.D. Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alexandria. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba and Prof. Dr. El Sayed El-Khatib.

Nabil H. Baghdady (1966). Studies on Molibdynum Status and Availablity in Some Egyptian Soils. MS.c. Thesis, Faculty of Agric, Univ. of Alexandria.

مراجـع أجنـبية :

- Alloway, B.J. (ed). Heavy metals in soils *2nd* edition. Blackie Academic and Professional. London.

- Alloway, B.J. (1995). Cadmiusu pp. 123-147.

- Ballba, A.M.; A. Osman and Ghattas (1980). Effect of Na_2CO_3 on the uptake of iron and distribition to ferrous and ferric iron in bean plants. Pflanzen Nehrung und Boden Kundo, 1980.

- Berger, K.C. and E. Troug (1964). Boron determination for some soils and plants. Soil Sci., 57: 25-36.

- Bingham, F.T.; A.L. Page; R.J. Mahler and T.J. Gonje (1976). Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to Cadmium content of sludge-amended soils J. Env. Qual. 5: 57-61.

- Black, C.A. (1993). Soil Fertility Evaluation and Control Lewis Pub. Roca Raton Fla., USA.

- Cajuste, and Reggi, J. Laird (2001). The Relationships between the phytoavailablity and extractability of heavy metals in contaminated Soils. In Iskandark Iskandor (ed). Environmental Restoration of Metals-Contaminated soils. Lewis Pub. Inprint of CRC Press.

- Chapman, H. (1966). Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Univ. of California, DW. Agr. Sci.

🕮 Cooke, G.W. (1967). The Control of Soil Fertility.

🕮 Cothexcne Keller; A. Kayser; A. Keller and Roiner Schnin (2001). Heavy metals uptake by agricultural crops from sewage-sludge treated soils of the Upper Swiss Rhine Valley and the effect of time In I.K. Iskandar, (Ed.) 2001. CRC Press, Roca Baton, Fl.

🕮 FAO. (1980). Soil and plant Testing as a basis of fertilzer Recommendations FAO Soil Bul. 38/2.

🕮 Finck, A.(1968). Pflanzen and the Auswerting Ermibblung des Dmgenbedarks Pflanzenekrung U. Bodenkunde, 119: 197-208.

🕮 Hanway, J.J. (1978). Experimental methods for correlating and calibrating soil tests. Soil Testing and Plant Analysis Soil Sci. Soc. Am. J.

🕮 Hauser, M.L. (1975). The Calibration of Soil Tests for Fertilizer Recommendations.

🕮 Hauser, M.L. The calibration of soil tests for fertilization.

🕮 Huang, P.M. and I.K. Iskandar (Ed). Soils and Ground-water Pollution and Remediation Pasia Hfica & Oceania.

🕮 Huang, F.C.; P.V. Brady; E.R. Lindgren and P. Guerro (1998). Biodegradation of uranium-citrate complexes. Implications dor extraction of uranium fromsoils. Enu. Sci. Technol., 32: 379-382.

🕮 Jockson, M.L. (1965). Soil Chemical Analysis Englewood Cliffs N. J. USA.

Kabata-Pendeas,A. and H. Pendias (1992). Trace elements in Soils and Plants 2nd .Ed. CRC Press Bota Raton. Fl.

Karim, A.G.M.S.; M. Hussain and Chaudry (1960). Studies on the manganese content and the distribution in some East Pakistan Soils, Soil Sci., 90: 129-132.

Kumar, P.B.; A.N.V. Dushenkov; H Motto and Raskin (1995). Phytoextraction: the use of plants to remove heavy melts from Soil Environ. Sci. Technol., 295: 1232-1238.

Laeper, G.W. (1947). The forms and reactions of manganese in the soils, Soil Sci. 63: 76-94.

Lindsay. W.L. and W.A. Novell (1978). Development of a DTPA Soil test for zinc, iron, manganese and Copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.

Magdi Selim, H. and Iskandar Iskandar (Ed). (1999). Fate And Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone CRC Press Boca Ratn Fl.

Mandal, L.N. (1961). Transformation of iron and manganese in water-logged rice Soils, Soi. Sci., 91: 121-126.

Mehlich, A. (1957). Aluminum, iron, and pH in relation to lime-induced manganese deficiency. Soil Sci. Soc. Amer Proc., 21: 625-628.

Mengel, K. and Kinby(1978). Principles of Plant Nutrition 3rd. 1st potash 1 nst. Wasblaufen-Bern. Surtzerland.

Metwally, A.L. AH. El Damaty and A.A. Hamdy: Egypt. J. Soil Sci. 13: 65-78.

Elkhatib, E.A.; A.M. Balba; A.G. Thabet and A.M. Mahdy (2001). Extractability of Cd in contaminated soils amended with organic complexing agents. Alex. Sci. Exch., 22 (2): 113-126.

Olson, S.R. Cole; C.V. Watanabe F.S. and Dean, L.A.: Estimation of available phosphates in soils by extraction with sodium bicarbonate. Us. Dept. of Agris Circ. 939.

Piper, C.S. (1950). Soil and Plant Analysis. pp. 43-59.

Shwartz, A.; W. Perry and Berchr (1958). Surface active agents and detere.

Soltanpour, P.N. and Schwab. A.P. : A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils.

Tayler, L.D. and M.B. McBride (1982). Influence of Ca, pH and humic acid on Cd uptake, Plant and Soil, 64: 259-262.

Thomas, G.W. (1982). Exchangeable cations, pp. 159-195 in L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney eds. Methods of Soil Analysis Am. Soc. of Agron.

Tounsend, W.N. (1972). An introduction to the scientific study of the soil. Better Tanner Ltd. Frame and London.

Tucker, T.C. and L.T. Kurtz (1955). A comparison of several chemical methods with the bioassay procedure for extracting Zn from Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 19 : 477-481.

Vlamis, J. and D.E. Williams (1964). Iron and manganese relations in rice and barsley. Plant And Soil. 20: 221-231.

Walsh, L.M. and Beaton J.D. : Soil Testing and Plant Analysis. Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Madison Wis. USA.

Williams, C.H. and D.J. David (1976). The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the Cd content of plants. Soil Sci., 121: 86-93.

Zayed, A.S.; Gowthm O.N. and N. Terry (1998). Phytoaccumulation of Trace elements by Wetlane Plants 1. Duckweed. J. rmv. Quol., 27: 712-721.

مراجـــع عربيــة :

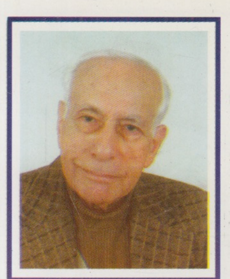
أ.د. عبد المنعم بلبع ـ **خصوبة الأراضى والتسميد** (١٩٨٤) ـ الناشر دار المطبوعات الجديدة ، الإسكندرية .

أ.د. عبد المنعم بلبع ـ **الأسمدة والتسميد** (١٩٩٤) ـ الناشر منشأة المعارف، الإسكندرية .

أ.د. عبد المنعم بلبع ـ استزراع أراضى **الصحارى والمناطق الجافة فى الوطن العربي** (١٩٧٧) ـ الناشر منشأة المعارف ، الإسكندرية

أ.د. عبد المنعم بلبع ـ **الأراضي المتأثرة بالأملاح** ـ الناشر FAO .

أ.د. محمود عبد الجواد محمد – ندوة محمد بكر أحمد **عن العناصر المغذية الصغرى فى إطار التسميد المتكامل** .



الكاتب فى سطـــور...

عبد المنعم بلبــع

- أستاذ علوم الأراضى والمياه بقسم الأراضى والمياه بكلية الزراعة بجامعة الإسكندرية منذ عام ١٩٧٠ .
- اصدر كتبا متعددة فى علوم الأراضى والمياه ونشر أكثر من ثمانين بحثاً فى هذا المجال فى الدوريات العلمية المصرية والأجنبية .
- اصدر وراس تحرير مجلة الاسكندرية لتبادل العلوم Alex.Sci Exch لتدعم النشر العلمى فى وقت كان النشر العلمى فى مصر يمر بأزمة خانقة .
- تخرج فى كلية الزراعة بالقاهرة ثم حصل على دبلوم عالى فى الاحصاء من معهد الإحصاء بجامعة القاهرة والتحق بمعهد الصحافة(بجامعة القاهرة ولكنه قبل أن يتم دراسته فيه أوفد إلى الولايات المتحدة الأمريكية حيث حصل على درجة الماچستير من جامعة اريزونا سنة ١٩٥٣ ثم حصل على درجة الدكتوراه من جامعة الينوى سنة ١٩٥٦ وعاد إلى مصر حيث التحق بعمله قبل سفره إلى الولايات المتحدة -أخصائيا فى قسم الكيمياء بوزارة الزراعة ثم عين مدرسا بقسم علوم الأراضى بكلية الزراعة بجامعة الإسكندرية حيث يعمل حتى اليوم متدرجاً إلى وظيفة أستاذ.
- وخلال هذه الفترة الطويلة ساهم فى تدريس مقررات علم الأرض لطلاب مرحلة البكالوريوس والدراسات العليا وقام بدراسات متعددة فى مجالات هذا العلم منها دراسات إستصلاح واستزراع الأراضى ودراسات النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم وكيمياء الصور السمادية المختلفة فى الأراضى المصرية ومدى حاجة الحاصلات المصرية للعناصر الكبرى فى الأرض على اختلاف أنواعها .
- وقد اهتم الكاتب بالتعبير الكمى عن استجابة الحاصلات للتسميد وحساب كفاءة السماد والتعبير رياضيا عن أثر العوامل المختلفة سواء الأرض أو درجة الملحية وغيرها على كفاءة هذا السماد وتصحيح بعض المفاهيم التى كانت شائعة فى تقدير خصوبة الأراضى وحساب الإضافة الاقتصادية من السماد .
- وفى مجال الحصر التصنيفى للتربة قام الكاتب بعمل أول حصر تصنيفى لإراضى الساحل الشمالى الغربى .
- كما ساهم فى دراسات مدى تلوث مياه غرب الدلتا .
- وقد دأب الكاتب على المساهمة فى لجان تطوير التعليم الجامعى وما يعقد من مؤتمرات لهذا الغرض ونشر مقالات متعددة ذات صلة وثيقة به وقدم مذكرة لمؤتمر إدارة وتنظيم الجامعات .
- وقد ساهم الكاتب فى العديد من المؤتمرات الدولية ورأس بعض جلساتها وقد أتاح ذلك له زيارة جميع الدول العربية والعديد من دول العالم الأخرى بأوربا وأمريكا وكانت هذه المؤتمرات فرصة يندر أن تتاح للكثيرين وتحدث إلى العديد من أكبر خبراء هذا التخصص .
- وقد كلفته اللجنة الاقتصادية والاجتماعية لغرب آسيا ESCWA بكتابة التقرير القطرى عن [...] برنامج الأمم المتحدة UNEP بتقدير تكلفة مقاومة التصحر فى العالم ثم افده إلى سلطنة [...] لمقاومة التصحر فيها ورأس لجنة كونتها عدة منظمات دولية هى منظمة الغذاء والزراعة ومنظمة UNESCO وبرنامج الأمم المتحدة للتنمية UNEP لدراسة حالة تصحر الأراضى بالمملكة الأر[...] وأوفدته منظمة الزراعة العربية رئيساً للجنة من خبراء عدة دول لدراسة تهدف إلى تحسين بإنتاج [...] ولاية مكناس بالمملكة المغربية .
- ودعته منظمات UNESCO,FAO والجمعية الدولية لعلوم الأراضى للمساهمة فى اجتماعات [...] إراضى العالم فى جنيف وروما ثم دعته منظمة FAO لوضع كتاب قامت بنشره عن الأراضى الملحية [...]
- وعينته وزارة الزراعة المصرية رئيسامناوبا للجنة من الخبراء المصرين وغيرهم لدراسة بحوث الأراضى [...] وحالة المعامل على مستوى الجمهورية وأصدر مكتب المنظمة فى الشرق الأوسط كتاباعن أعمال اللجنة .
- وفى السنوات العشرين الأخيرة قام الكاتب بوضع نحو عشرين كتاباً باللغة العربية و الإنجليزية تعتبر مرجعاً للدارسين فى هذا المجال والعاملين فيه فى أنحاء الوطن العربى .
- **حاصل على جائزة الدولة التقديرية فى العلوم الزراعية عام ٢٠٠١ .**

